

EDNA REGINA SPADA

**Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em
microdispositivos magnetocalóricos**

Florianópolis
2011

**Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em
microdispositivos magnetocalóricos**

Edna Regina Spada
Autora

Maria Luisa Sartorelli
Orientadora

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em Física*

**UFSC – Florianópolis
Setembro de 2011**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S732v Spada, Edna Regina

Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em microdispositivos magnetocalóricos [tese] / Edna Regina Spada ; orientadora, Maria Luisa Sartorelli. - Florianópolis, SC, 2011.

146 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Litografia. 3. Nanoestruturas. 4. Metais - Tratamento térmico. 5. Filmes metálicos. I. Sartorelli, Maria Luisa. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

AGRADECIMENTOS

- À professora Dra. Maria Luisa Sartorelli, por toda paciência, incentivo e dedicação ao longo do desenvolvimento do trabalho.
- À Dra. Marilene Francisca de Campos Angioletti.
- A todos os colegas do LabSiN.
- Ao professor Osvaldo Frederico Schilling Neto por compartilhar seu laboratório e equipamentos e à professora Marta Elisa Dotto pelas análises de AFM.
- Aos membros da banca.
- À coordenação do curso de Pós-Graduação em Física.

RESUMO

A crescente miniaturização de dispositivos eletro-eletrônicos gera uma demanda por dispositivos microrrefrigeradores de alto desempenho a fim de evitar perda de desempenho de componentes eletrônicos devido ao aumento excessivo de sua temperatura. Propomos o desenvolvimento de um microdispositivo refrigerador magnetocalórico, baseados na convicção de que seja esta a aplicação mais nobre e adequada da tecnologia magnetocalórica, uma vez que as maiores dificuldades de sua implantação em larga escala deixam simplesmente de existir: o pequeno volume do dispositivo exige quantidades irrisórias de material magnetocalórico, que são facilmente submetidas a campos de 1-2 Teslas com o uso de ímãs permanentes em contato próximo. A realização do dispositivo baseia-se no uso da litografia de nanoesferas associada à eletrodeposição para gerar matrizes magnéticas porosas que formarão o corpo de um regenerador magnético ativo.

Na primeira parte do trabalho estudamos, a partir de redes porosas de cobalto e permalloy, a anisotropia induzida pela nanoestruturação, sua evolução com a espessura do depósito e como a mesma afeta propriedades magnéticas extrínsecas do material, tais como campo coercivo e magnetização remanente, que estão relacionadas com perdas histeréticas que devem ser minimizadas, a fim de que a proposta seja viável. Verificamos que as perdas histeréticas diminuem com o aumento da periodicidade da rede e a espessura do depósito poroso. Ademais, verificamos que a nanestruturação reduz em 40% a energia necessária para magnetizar a rede porosa na direção perpendicular ao plano em relação a filmes compactos de mesma espessura. Portanto a geometria proposta se apresenta como uma alternativa viável, que pode ser inclusive estendida a dispositivos macroscópicos.

Na segunda parte do trabalho procedemos às primeiras tentativas de eletrodeposição de Gd a partir de eletrólitos orgânicos. Os resultados mostram que a eletrodeposição de Gd é inibida pela presença de água residual presente no eletrólito. A utilização de câmaras secas anaeróbicas será essencial para a continuidade desta frente de investigação no futuro.

Palavras-chave: litografia de nanoesferas, redes porosas, fator desmagnetizante, microrrefrigeração.

ABSTRACT

The increasing miniaturization of electronics devices generates a demand for microscale cooling devices, to prevent performance losses of electronic components due to excessively high temperatures. We propose the development of a microcooling magnetocaloric device, believing this is the most noble and appropriate application of magnetocaloric technology, since the major difficulties in its implementation on a large scale simply fail to exist: the small volume of the devices requires negligible amounts of magnetocaloric materials, that are easily subjected to magnetic fields of 1-2 Tesla, with the use of permanent magnets in close contact. The construction of the device is based on the use of nanosphere lithography technique, associated with electroplating, to generate magnetic porous matrices used as the bed of an active magnetic regenerator.

Using porous networks of cobalt and permalloy, we have studied the nanostructuration induced anisotropy, its evolution with the thickness of the deposit and how it affects the extrinsic magnetic properties of the material (coercive field and remanent magnetization), which are related to hysteretic losses and that should be minimized in order that the proposal is feasible. We have found that the hysteretic losses decrease with increasing periodicity of the network and porous thickness of the deposit. Furthermore, we have found that nanostructuring reduces by an amount of 40% the energy required to magnetize the porous network in the perpendicular direction, when compared to the compact films of approximately the same thickness. So, the proposed geometry is presented as a viable alternative that can even be extended to macroscopic devices.

In the second part of the work, we present the first attempts to achieve the electrodeposition of Gadolinium (Gd) from organic electrolytes. The results show that the electrodeposition of Gd is inhibited by the presence of residual water in the electrolyte. The use of dry anaerobic chambers will be essential to the continuity of this research in the future.

Keywords: nanosphere lithography, porous networks, demagnetizing factor, microcooling.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	
1.1 – INTRODUÇÃO	1
1.2 – POSSIBILIDADES DA LITOGRAFIA DE NANOESFERAS	3
1.2.1 - Redes porosas	3
1.2.2 - Máscara secundária	4
1.2.3 - Máscara Híbrida	5
1.2.4 -Estrutura compacta vs estrutura não-compacta	7
1.3 – MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	7
1.4 – REFERÊNCIAS	8
2 – ASPECTOS TEÓRICOS	
2.1 - EFEITO MAGNETOCALÓRICO	11
2.1.1 – Histórico	11
2.1.2 -Termodinâmica do resfriamento adiabático	12
2.1.3 -Ciclo de refrigeração magnética	16
2.1.3.1 Regenerador térmico	16
2.1.3.2 Exemplos de refrigeradores magnéticos	19
2.1.3.3 Fatores que afetam o desempenho de AMR	20
2.1.4 - Temperatura de Curie (T_C)	21
2.2 – MATERIAIS MAGNÉTICOS	22
2.2.1 – Pólos Magnéticos	22
2.2.2 - Momento Magnético	24
2.2.3 – Intensidade da Magnetização	26
2.2.4 – Materiais Magnéticos	27
2.2.5 – Campo Desmagnetizante	31
2.2.6 – Fator Desmagnetizante	34
2.2.7 – Medidas Magnéticas em Circuitos Abertos	43
2.2.8 – Anisotropia magnética	44
2.2.8.1 – Anisotropia em cristais cúbicos	45
2.2.8.2 - Anisotropia em cristais hexagonais	48
2.2.9 – Origem física da anisotropia cristalina	50
2.2.10 – Medidas de anisotropia (a partir de curvas de magnetização)	52
2.2.10.1 Método da área	52
2.2.11 – Constantes de anisotropia	53
2.2.12 – Materiais Policristalinos	54
2.2.13 – Anisotropia de Forma	54
2.3–ELETRODEPOSIÇÃO DE GADOLÍNIO	57
2.4– REFERÊNCIAS	59

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 - MONTAGEM DOS SUBSTRATOS	61
3.1.1 – Eletrodos de Silício	61
3.1.2 – Eletrodos de ITO	63
3.2 - LITOGRAFIA DE NANOESFERAS: PREPARAÇÃO DAS MÁSCARAS	64
3.2.1 – Ordenamento de monocamadas	64
3.3 – ELETRODEPOSIÇÃO	66
3.3.1 – Montagem Experimental	67
3.3.2 – Voltametria cíclica	69
3.3.3 – Transientes de corrente/potencial	70
3.3.4 – EdLiN	72
3.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	74
3.4.1 – Cobalto: filmes compactos e redes porosas	74
3.4.2 – Ligas de NiFe: filmes compactos e redes porosas	75
3.4.3 – Síntese do sal p-toluenosulfonato de gadolínio	75
3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	76
3.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	76
3.5.2 – Difração de Raios-X (DRX)	78
3.5.3 – Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	79
3.5.4 – Espectroscopia no infravermelho (IR)	81
3.5.5 – Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)	82
3.5.6 – Microscopia de força atômica (AFM)	83
3.6 – REFERÊNCIAS	84

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE Co UTILIZADOS	86
4.1.1 - Massa magnética determinada via VSM	93
4.2 – CARACTERÍSTICAS DAS REDES POROSAS UTILIZADAS	95
4.2.1 - Redes de Co	96
4.2.2 - Redes de NiFe	98
4.3 – CARACTERIZAÇÕES MAGNÉTICAS	101
4.3.1– Redes porosas de Co	102
4.3.2 – Determinação do fator desmagnetizante	109
4.4 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Gd	112
4.4.1 - Síntese do sal p-toluenosulfonato de gadolínio	113
4.4.1.1 – Análise por Espectroscopia no Infravermelho (IR)	113
4.4.1.2 – Análise termogravimétrica	115
4.4.2 – Determinação do eletrólito	116
4.4.2.1 – Eletrólito: DMSO + p-toluenosulfonato de Gd	116
4.4.3 – Estabilidade do ITO	119

4.4.3.1 – Resultados Eletroquímicos	120
4.4.3.2 – Análises de MEV/EDS	128
4.4.3.3 – Análises por Difração de Raios-X	132
4.4.3.4 - Adição de sacarina	138
4.5 – REFERÊNCIAS	140
5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	145

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – INTRODUÇÃO

A miniaturização de dispositivos eletro-eletrônicos é uma consequência tanto da pressão do mercado quanto da indústria de semicondutores. O mercado está sempre buscando novos produtos com maior funcionalidade e menor tamanho. Um exemplo disto são os celulares que agregam as funções de máquinas fotográficas, videogames, tocadores de música e gerenciadores pessoais. A indústria de semicondutores contribui com a miniaturização devido ao constante aumento da capacidade de processamento de seus chips.

Entretanto, a miniaturização pode causar alterações em diversas etapas da construção dos dispositivos, entre elas: as trilhas condutivas, a interferência de sinais e o gerenciamento térmico da placa. Existe hoje a necessidade de se buscar soluções alternativas de alto desempenho que permitam a miniaturização das placas sem que os componentes eletrônicos percam sua capacidade devido ao aumento da sua temperatura. Portanto, a aplicação de micro-sistemas de refrigeração se mostra como solução à miniaturização dos dispositivos eletrônicos [1, 2, 3]¹.

Os trabalhos encontrados na literatura recente, dedicados à microrrefrigeração, baseiam-se, principalmente, em materiais termoelétricos [4], na engenharia de microcanais [5], em estruturas do tipo metal/isolante/supercondutor [6], entre outros. Não há, até onde pudemos apurar, esforços para utilizar o efeito magnetocalórico para refrigeração em microescala.

A fabricação de microdispositivos magnetocalóricos por eletrodeposição envolve o domínio de métodos e conhecimentos de pelo menos três linhas investigativas muito recentes e que se encontram em franco desenvolvimento como a fabricação de nanoestruturas, a eletrodeposição de terras raras e o desenvolvimento de materiais magnetocalóricos. Os elementos necessários à fabricação de um primeiro microdispositivo magnetocalórico já estão disponíveis nessas três áreas de pesquisa, bastando apenas que haja a convergência de idéias e conceitos. No momento atual, cada uma destas linhas de

¹ As referências são apresentadas ao final de cada capítulo.

pesquisa atua de forma independente, e pretendemos, neste trabalho, realizar a articulação destes conceitos.

Na área de nanoestruturação uma grande ênfase tem sido dada a métodos de fabricação alternativos, que exploram processos auto-organizados para a confecção de nanomoldes ou máscaras litográficas. Em comparação aos métodos tradicionais de litografia, muito usados na indústria de microeletrônica, os processos auto-organizados se destacam pelo seu baixo custo e facilidade de implementação. Damos especial destaque ao método de litografia de nanoesferas, que consiste no uso, como molde, de microesferas monodispersas auto-organizadas, de sílica ou polímero. Por meio de eletrodeposição, os interstícios dessas máscaras coloidais podem ser preenchidos por metais, óxidos ou polímeros. Após remoção seletiva da máscara, obtém-se uma rede microporosa ordenada tridimensional do material que se deseja. Essa rede porosa pode servir também como um molde secundário, a partir do qual se obtém, por exemplo, uma rede ordenada de esferas metálicas. Essa técnica de nanoestruturação tem sido usada principalmente na fabricação de redes porosas dielétricas, com periodicidade submicrométrica, por apresentarem propriedades óticas de alto potencial no campo de sensores e atuadores fotônicos [7]. Na área de materiais magnéticos, somente os ferromagnetos mais tradicionais, níquel, cobalto e ligas de FeNi foram assim fabricados até o momento, visando, tão somente, a demonstração da viabilidade da técnica e a investigação exploratória de algumas propriedades típicas, como campo coercivo e magnetorresistência [8, 9].

A eletrodeposição de terras raras, por outro lado, é um assunto pouco explorado. O potencial de redução das terras raras é muito negativo, o que inviabiliza a sua eletrodeposição a partir de eletrólitos aquosos. A alternativa mais difundida durante anos foi o uso de eletrólitos à base de sais iônicos fundentes [10], que operam em altas temperaturas, da ordem de centenas de graus, o que torna a técnica pouco atraente. Recentemente, no entanto, duas outras opções passaram a ser exploradas com maior frequência: o uso de líquidos iônicos [11] ou seja, sais iônicos que, ao contrário dos sais fundentes, permanecem em estado líquido à temperatura ambiente, e solventes orgânicos [12]. No entanto, os poucos trabalhos publicados até o momento nessa área concentram-se apenas na obtenção de ligas de terra rara – metal de transição, devido, obviamente, à sua importância tecnológica. A eletrodeposição de gadolínio puro, tanto na forma de filmes compactos,

como em forma nano- ou microestruturada, não foi alvo de investigação até o momento.

Na área de materiais magnetocalóricos, por outro lado, a maior ênfase tem sido na busca por materiais que apresentem o maior efeito magnetocalórico em temperaturas próximas da ambiente [13, 14, 15], o que exige a presença de uma transição ferromagnética de primeira ordem nessa faixa de temperatura. O Gd, que apresenta somente uma transição magnética de segunda ordem, próximo à temperatura ambiente, é considerado apenas um material padrão, em relação ao qual comparam-se as propriedades dos novos materiais. Os primeiros protótipos de refrigeradores magnetocalóricos utilizam, no entanto, gadolínio, devido à facilidade de usinagem, com bons resultados.

1.2 – POSSIBILIDADES DA LITOGRAFIA DE NANOESFERAS

Como já mencionado, uma das linhas de pesquisa em microrefrigeração se dedica à engenharia de microcanais onde se emprega um grande esforço na fabricação destes com a finalidade de facilitar a circulação do fluido refrigerante e conseqüentemente otimizar as trocas de calor.

Quando utilizamos a litografia de nanoesferas, as estruturas resultantes são naturalmente porosas e interconectadas. O diâmetro dos poros é determinado pelo diâmetro das esferas utilizadas, sendo que, encontram-se comercialmente esferas com diâmetros entre 100 nm e 10 μ m. Assim temos a possibilidade de utilizar a estrutura porosa para favorecer a troca e o escoamento do calor ao mesmo tempo em que a rede magnetocalórica promove o resfriamento.

Elencamos abaixo as possibilidades geradas pela litografia de nanoesferas bem como os principais resultados já obtidos que darão suporte ao desenvolvimento do projeto.

1.2.1 - Redes porosas

A idéia básica da utilização da litografia de nanoesferas aliada à eletrodeposição (EDLiN), consiste na formação de camadas ordenadas de esferas coloidais e na deposição subsequente de materiais nos interstícios entre as esferas. Após a retirada seletiva da máscara coloidal, obtém-se uma rede ordenada sobre o substrato, onde o espaçamento e o tamanho dos poros são determinados pelo tamanho das esferas utilizadas na litografia. A Figura 1.1 mostra um esquema representativo do

processo bem como uma micrografia de uma rede porosa bidimensional de permalloy (liga de alta permeabilidade de Ni80-Fe20%) [16].

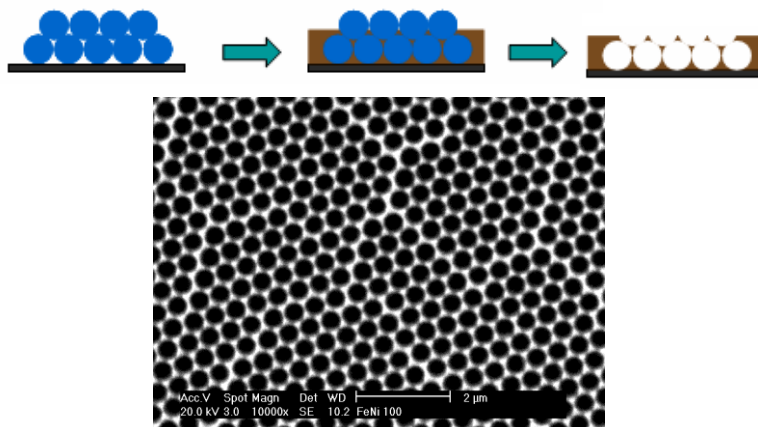


Figura 1.1: Esquema ilustrativo do método e micrografia de uma rede porosa de NiFe obtida via EDLiN.

Além de NiFe, já produzimos com sucesso redes porosas de cobalto, cobre e polipirrol.

1.2.2 – Máscara secundária

Neste método, a estrutura resultante é uma réplica da máscara original, ou seja, é uma rede de esferas, só que de material diferente daquele que compõe as esferas originais. Enquanto que na produção de redes porosas a máscara de esferas é utilizada como molde direto, no método de dupla máscara há uma etapa adicional envolvida. Na Figura 1.2 é mostrado um esquema representativo.



Figura 1.2: esquema representativo do método de dupla máscara.

Primeiramente se obtém a máscara coloidal ordenada sobre um substrato. Em seguida promove-se o preenchimento dos interstícios desta através da eletropolimerização de pirrol. Depois de preenchido os interstícios, remove-se as esferas originais e, através de um processo eletroquímico de desdopagem do pirrol, este se transforma em matriz isolante. A matriz polimérica isolante é então utilizada como uma segunda máscara a ser preenchida, por eletrodeposição, com o material de interesse.

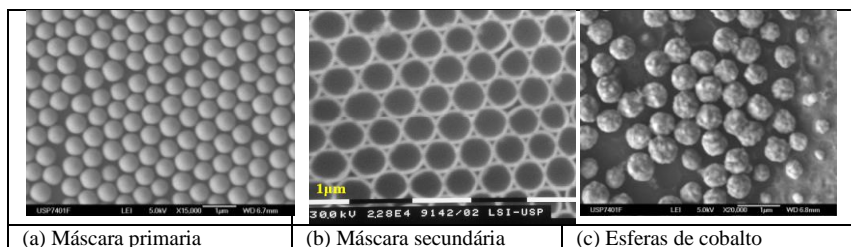


Figura 1.3: Resultados obtidos utilizando a técnica de dupla máscara.

Na Figura 1.3 são mostrados resultados obtidos durante a execução do trabalho de mestrado de Éverton Jasinski [17] atestando a viabilidade do método.

Pretendemos futuramente explorar essa técnica para obter esferas de gadolínio. Vale lembrar que o tamanho das esferas de Gd é passível de escolha bastando determinar o diâmetro das esferas que formam a máscara inicial. Neste caso, quando comparado com as redes porosas, teremos uma maior quantidade de material com propriedades magnetocalóricas.

1.2.3 – Máscara Híbrida

Outra rota de nanoestruturação proporcionada pela litografia de nanoesferas, é o método conhecido como máscara híbrida e que foi estabelecida no LabSiN durante o trabalho de mestrado de Lucas Chavero [18]. Foi inicialmente desenvolvida por P. Jiang e colaboradores [19] e o grande diferencial, demonstrada pelo grupo de Jiang, foi a possibilidade de obtenção de uma máscara com ordenamento monocristalino e em uma área muito grande.

A técnica consiste na mistura de nanoesferas de sílica dispersas em acrilato e fotoiniciador. Essa mistura é colocada sobre uma bolacha de silício e posicionada no *spin-coating*. Como o acrilato não evapora, é possível manter o sistema em rotação por longos períodos de tempo. A rotação força o ordenamento, por cisalhamento, das nanoesferas presente na mistura. Após o ordenamento observa-se um padrão de difração em forma de estrela conforme descrito por Jiang e observado por Chavero (Figura 1.4).

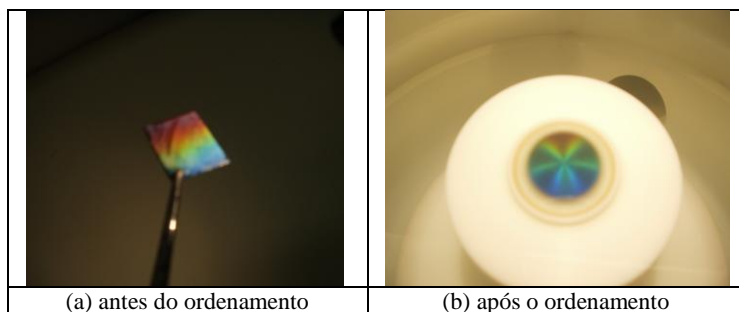
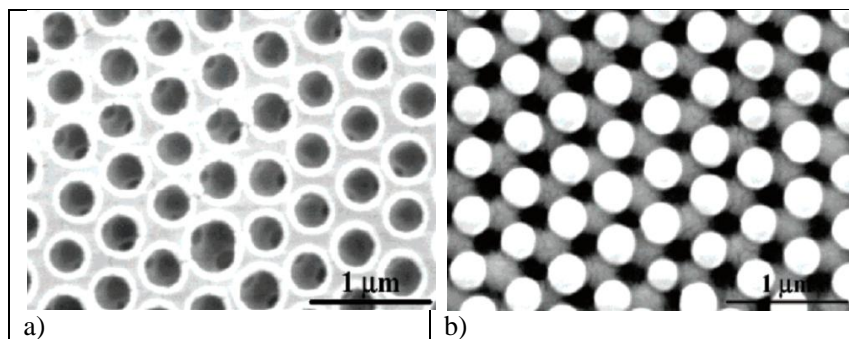


Figura 1.4: Ordenamento da máscara híbrida por spin-coating.

Após o ordenamento, é feita a cura do acrilato por exposição ao ultravioleta. O processo de cura torna a matriz de acrilato rígida mantendo o ordenamento das esferas. As esferas de sílica podem então ser removidas por imersão em ácido fluorídrico restando a matriz porosa de acrilato (Fig. 1.5.a) que pode agora ser preenchida com o material desejado. A Fig. 1.5.b, que mostra o ordenamento das esferas de sílica após remoção seletiva da matriz de acrilato, dá uma idéia de como ficaria o ordenamento metálico se a matriz porosa de acrilato da Fig. 1.5.b fosse utilizada como molde litográfico. As Figs. 1.5.c-d demonstram que a matriz polimérica porosa pode ser processada pelas técnicas padrão de microfabricação para gerar microcircuitos porosos. A novidade em relação ao método de nanoestruturação via ordenamento de esferas de poliestireno, é que por esse processo, a estrutura resultante forma um arranjo não compacto de esferas, o que facilitaria o transporte do fluido refrigerante.



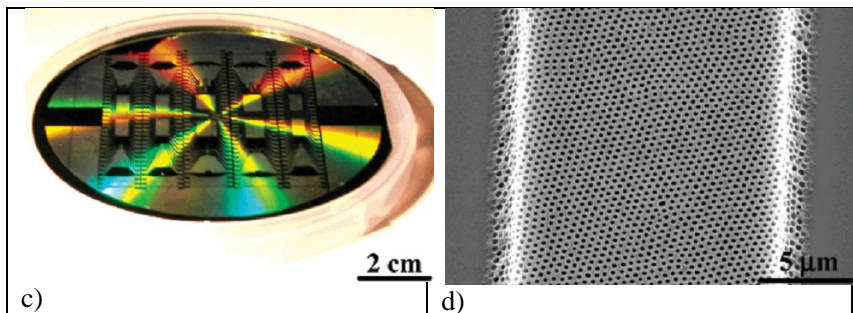


Figura 1.5: Demonstração da viabilidade de utilização da litografia de nanoesferas em escala industrial através de processos tradicionais de microfabricação. Retirada da referência [19].

1.2.4 - Estrutura compacta vs estrutura não-compacta

Aparentemente, as técnicas de dupla máscara e máscara híbrida são equivalentes. A grande diferença entre elas está relacionada ao modo como as esferas se ordenam sendo, de forma hexagonal compacta quando se utiliza a dupla máscara e hexagonal não-compacta com a máscara híbrida, como ilustra a Figura 1.6.

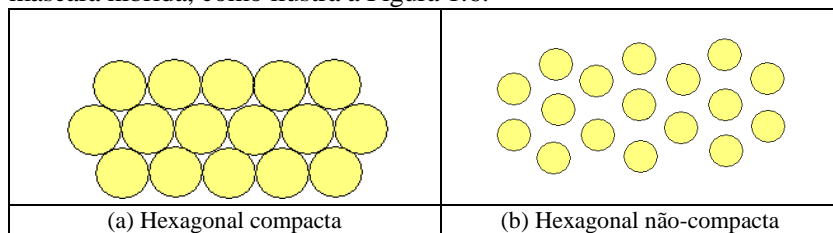


Figura 1.6: Arquiteturas possibilitadas pela litografia de nanoesferas. (a) utilizando a técnica de dupla máscara e (b) com a técnica de máscara híbrida.

1.3 – MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

O uso de micro-refrigeradores magnetocalóricos integrados à plataforma microeletrônica é um conceito novo, que pode revolucionar a área. O uso de dispositivos magnetocalóricos em micro-refrigeradores talvez seja a aplicação mais nobre e adequada da tecnologia magnetocalórica, uma vez que as maiores dificuldades de sua implantação em larga escala deixam simplesmente de existir: o pequeno volume do dispositivo exige quantidades irrisórias de material magnetocalórico, que são facilmente submetidas a campos de 1-2 Teslas com o uso de ímãs permanentes em contato próximo.

Este trabalho reúne os primeiros esforços no sentido delineado acima, de gerar microestruturas porosas de material magnetocalórico. Para isso trabalhamos em duas frentes:

(i) caracterização das propriedades magnéticas de redes porosas: nesta frente utilizamos todo o conhecimento já adquirido na produção de redes porosas magnéticas de cobalto e NiFe para inferir algumas considerações a respeito dos campos magnéticos necessários para levar a nanoestrutura à saturação e sobre a magnitude do fator desmagnetizante inerente à estrutura de poros, visto que o mesmo, dependendo da geometria da estrutura, pode inviabilizar a proposta de um micro-refrigerador poroso.

(ii) eletrodeposição de gadolínio: conforme já citado, os relatos sobre o processo de eletrodeposição de gadolínio são incipientes e raros na literatura o que torna o objetivo almejado muito mais excitante e desafiador, e no entanto de sucesso incerto, até porque o tempo disponível para o desenvolvimento do mesmo é limitado. Cientes deste aspecto procuramos desenvolver este trabalho buscando abordar minuciosamente as questões que foram surgindo durante o percurso, com o objetivo de torná-lo um ponto de partida sólido para futuras incursões no tema.

Além desta introdução, o trabalho conta com:

Capítulo 2: onde são expostos os fundamentos teóricos do trabalho;

Capítulo 3: descrevendo as técnicas e metodologias experimentais utilizados;

Capítulo 4: onde são apresentados os resultados e discussões;

E finalmente o Capítulo 5, onde são expostas as conclusões referentes ao trabalho desenvolvido bem como as perspectivas futuras advindas do mesmo.

1.4 – REFERÊNCIAS

- [1] R. Mahajan, C.-pin Chiu and G Chrysler. “Cooling a Microprocessor Chip”. Proceedings of the IEEE. 94, p. 1476 (2006).
- [2] A. Shakouri. “Nanoscale Thermal Transport and Microrefrigerators on a Chip”. Proceedings of the IEEE. 94, p. 1613 (2006).
- [3] S.-C. Lin, K. Banerjee. “Cool Chips: Opportunities and Implications for Power and Thermal Management.” IEEE Transactions on Electron Devices 55, p. 245 (2008).

- [4] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley and R. Venkatasubramanian. "On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics". *Nature Nanotechnology* 4, p. 235 (2008).
- [5] R. Revellin, J. M. Quibén, J. Bonjour and J. R. Thome. "Effect of Local Hot Spots on the Maximum Dissipation Rates During Flow Boiling in a Microchannel". *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 31, p. 407 (2008)
- [6] A. M. Clark, N. A. Miller, A. Williams, S. T. Ruggiero, G. C. Hilton, L. R. Vale, J. A. Beall, K. D. Irwin, and J. N. Ullom. "Cooling of bulk material by electron-tunneling refrigerators". *Applied Physics Letters* 86, p. 73508 (2005).
- [7] A. Stein, R. C. Schroden, "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5: p. 553 (2001).
- [8] A. A. Zhukov, A. V. Goncharov, P. A. J de Groot, M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, R. Boardman, H. Fangohr, V. Novosad, G. Karapetrov. "Oscillatory thickness dependence of the coercive field in magnetic three-dimensional antidot arrays". *Appl. Phys. Lett.* 88, p. 062511, (2006)
- [9] E. R. Spada, G. M. C. Pereira, E. F. Jasinski, A. S. da Rocha, O. F. Schilling and M. L. Sartorelli "Anisotropic magnetoresistance in electrodeposited cobalt antidot arrays". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. e253 (2008)
- [10] M.R. Bermejo, J. Gómez, J. Medina, A.M. Martínez and Y. Castrillejo; "The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl–KCl on W and Al electrodes", *J. Electroanal. Chem.* 588, p.253 (2006).
- [11] G. A. Bukatova and S. A. Kuznetsov; "Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes", *Electrochem. Commun.* 7, p. 637 (2005).
- [12] P. Liu, Q. Yang, Y. Tong and Y. Yang; "Electrodeposition of Gd–Co film in organic bath", *Electrochimica Acta* 45, p. 2147(2000).
- [13] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.; "Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ ", *Phys. Rev. Lett.* 78, p. 4494 (1997)
- [14] V. Provenzano, A. J. Shapiro and R. D. Shull; "Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ by the addition of iron", *Nature* 429, p. 853 (2004).

- [15] A. Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caroni, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. Da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. Dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. Von Ranke and N. A. De Oliveira; “Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$ ”, *Nature Materials* 5, p. 802 (2006).
- [16] E. R. Spada. “Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [17] E. F. Jasinski. “Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [18] Lucas Natálio Chavero. “Compósito Ordenado de Acrilato e Sílica como Plataforma para Nanoestruturação de Materiais” Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2009).
- [19] P. Jiang and M. J. McFarland. “Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating.” *J. Am. Chem. Soc.* 126, p.13778 (2004).

2 – ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os conceitos físicos fundamentais relacionados aos materiais magnéticos bem como a base teórica para o entendimento do efeito magnetocalórico.

2.1 - EFEITO MAGNETOCALÓRICO

2.1.1 - Histórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) foi descoberto por Emil Warburg, em 1881, e é uma propriedade intrínseca de todos os materiais magnéticos. No caso de um material ferromagnético, o material esquenta (aumenta sua temperatura) ao ser submetido à aplicação de um campo magnético externo e resfria quando o campo é removido [1]. Assim como a compressão de um gás, a magnetização de um material em um processo isotérmico reduz a entropia do sistema. Da mesma forma, a desmagnetização em um processo isotérmico (que é similar à expansão de um gás) restaura a entropia do sistema.

Investigações sobre o efeito de campos magnéticos aplicados em entropias de substâncias paramagnéticas levaram William F. Giauque, em 1933, a ganhar o prêmio Nobel em química. Ele conseguiu, através de processos de desmagnetização adiabática, reduzir a temperatura desses materiais abaixo de 1 K [2].

Em 1976, G. V. Brown idealizou um refrigerador magnético usando gadolínio como material para compor o ciclo termodinâmico (material no qual o campo magnético é aplicado e removido), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores domésticos [3, 4]. Com esse equipamento, a temperatura pôde ser reduzida de 319 K (46°C) para 272 K (-1°C).

A refrigeração magnética possui certas vantagens em relação à refrigeração convencional (baseada na compressão e descompressão de um gás): não usa os gases poluentes CFCs e HCFCs; além de não poluir o meio ambiente, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia, cerca de 20 a 30 % mais eficiente que a refrigeração convencional. Além disso, a unidade de refrigeração magnética pode ser compacta, pois a densidade de entropia magnética de materiais magnéticos é maior que a de um gás refrigerante. O campo magnético pode ser fornecido por bobinas eletromagnéticas ou ímãs permanentes. Assim, não há necessidade de compressores que geram vibração mecânica e ruído. As dificuldades encontradas nos dias de hoje para a

comercialização dos refrigeradores magnéticos são: o alto custo da produção de campos magnéticos intensos e a busca pelo material ativo ideal, ou seja, um material que apresente grande eficiência termodinâmica em altas temperaturas (entre -20°C e 40°C - escala dos refrigeradores convencionais), sob campos magnéticos relativamente baixos (da ordem de 2 T). Por outro lado, os esforços de cientistas e engenheiros da área estão concentrados no sentido de aprimorar os protótipos com a finalidade de torná-los atraentes e competitivos no mercado.

2.1.2 - Termodinâmica do resfriamento adiabático

A Termodinâmica está intuitivamente associada à lei dos gases ideais e geralmente, nos livros texto, parte desta para deduzir seus conceitos e exemplificar suas aplicações, visto que, historicamente, a Termodinâmica se desenvolveu pela necessidade de aumentar a eficiência das primeiras máquinas a vapor.

Em sólidos, a entropia total S pode ser escrita como a soma das entropias: eletrônica (S_{el}) - devida ao gás de elétrons, da rede (S_{lat}) - devida aos íons fixos na estrutura cristalina e a magnética (S_{mag}) - devida aos spins da rede. Consideramos que a entropia magnética depende do campo magnético externo e que as contribuições eletrônicas e da rede são independentes do campo magnético. Nesta aproximação e a pressão constante p , a entropia total se escreve como:

$$S(T,H)_p = [S_{el}(T) + S_{lat}(T) + S_{mag}(T,H)]_p \quad (2.1)$$

Nos compostos à base de elementos de transição (magnetismo itinerante devido aos elétrons de condução), a separação das três contribuições da entropia total, em geral, é mais complicada. Para os terras raras, que possuem magnetismo localizado, a equação (2.1) representa uma boa aproximação.

As técnicas de resfriamento adiabático, como EMC, desmagnetização adiabática e efeito barocalórico são baseadas nos mesmos princípios termodinâmicos e, portanto estão sujeitas às mesmas restrições termodinâmicas.

Estas se baseiam no fato de que a entropia (S) do sistema é uma função de estado termodinâmica e depende de três variáveis termodinâmicas externas que são: temperatura (T), campo magnético (H) e pressão (p). O diferencial da entropia fornece,

$$dS(T, H, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp \quad (2.2)$$

Variando-se apenas o campo magnético externo H e mantendo-se as variáveis T e p constantes (processo isobárico e isotérmico) chega-se a uma mudança na entropia:

$$\Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = S(T, H_2, p) - S(T, H_1, p) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T, p} dH \quad (2.3)$$

A quantidade extensiva ΔS mostrada na equação acima é conhecida como efeito magnetocalórico.

O efeito magnetocalórico está relacionado com a variação da temperatura que ocorre em um material quando um campo magnético é aplicado sob condições adiabáticas. O material aquece sob a aplicação do campo quando os momentos magnéticos se alinham ao campo. O calor transferido para a rede cristalina é retirado para o banho térmico através de uma chave térmica. Em seguida a chave térmica é desligada, o material é colocado em contato com o objeto a ser resfriado e o campo magnético desligado. O material volta então a um estado magneticamente desordenado pela transferência de calor da rede, o que resulta no resfriamento abaixo da temperatura do banho térmico. A descoberta do efeito magnetocalórico gigante próximo da temperatura ambiente tornaram o uso tecnológico deste efeito promissor como refrigeração magnética em substituição à convencional técnica compressão-expansão de gás.

A Fig. 2.1 ilustra o efeito magnetocalórico de um material ferromagnético nas proximidades da temperatura de Curie T_C (temperatura de ordenamento ferromagnético que marca a transição entre a fase ferro e a paramagnética). As grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico são: ΔS_{mag} (variação isotérmica da entropia magnética) e ΔT_{ad} (variação adiabática da temperatura), avaliadas numa variação de campo magnético externo (ΔH) qualquer (Fig.2.1). A mudança em H indo de H_1 para H_2 de forma adiabática ($\Delta S=0$) leva a uma variação na temperatura ΔT_{ad} .

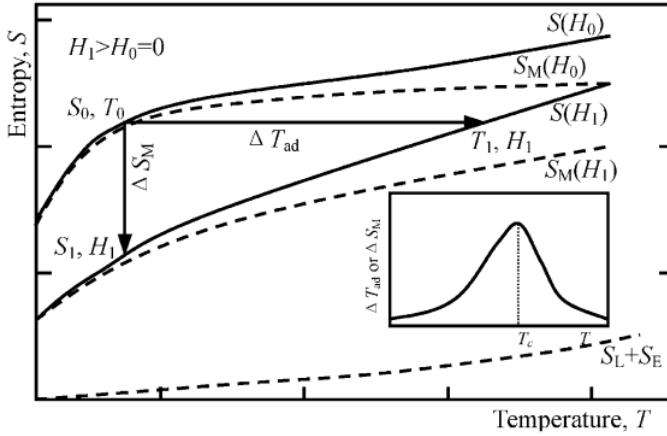


Figura 2.1: Diagrama S-T para o Efeito Magnetocalórico. Retirado da ref. [5].

Quando o comportamento da entropia total de um sólido magnético é conhecido como função da temperatura e do campo magnético, seu efeito magnetocalórico é totalmente caracterizado.

Experimentalmente a entropia total não é medida diretamente. Os resultados são obtidos a partir de medidas de capacidades térmicas.

Usando a segunda lei da termodinâmica e a definição de capacidade térmica,

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x$$

temos:

$$\left(\frac{dS(T, H, p)}{dT} \right)_{H, p} = \left(\frac{C(T, H, p)}{T} \right)_{H, p} \quad (2.4)$$

onde C representa a capacidade térmica total do sistema. Manipulando as equações acima podemos escrever ΔT_{ad} na forma:

$$\Delta T_{ad}(T, H, p)_{H_2 \rightarrow H_1} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H, p)} \frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T, p} dH \quad (2.5)$$

Essa variação de entropia isotérmica pode ser relacionada com a variação na magnetização (M) com a temperatura através das relações fundamentais de Maxwell.

Usando a relação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.6)$$

Temos que:

$$\Delta S(T, H, p)_{H_1 \rightarrow H_2} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{T,p} dH \quad (2.7)$$

$$\Delta T_{ad}(T, H, p)_{H_2 \rightarrow H_1} = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T, H, p)} \frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{T,p} dH \quad (2.8)$$

Dessa maneira temos a ΔT_{ad} escrita em termos de T , C e M . Grandezas que podem ser avaliadas experimentalmente.

Sabe-se que o efeito magnetocalórico é maior perto da temperatura de Curie (T_C). Isso ocorre porque duas forças opostas, a força de ordenamento devido à interação de troca dos momentos magnéticos, e a força de desordem da rede devido às vibrações térmicas são equilibradas perto de T_C . Quando a temperatura se afasta de T_C , o efeito magnetocalórico decresce fortemente.

Dentre as características necessárias para que um material possa ser utilizado como núcleo em um refrigerador magnético, citamos [5]:

- (i) Altos valores de momento magnético (momento angular total J) e fator giromagnético g ;
- (ii) Histerese magnética desprezível;
- (iii) Baixo calor específico e alta condutividade térmica, a fim de possibilitar mudanças expressivas de temperatura e rápida troca de calor;
- (iv) Alta resistência elétrica para minimizar perdas por correntes de Foucault;
- (v) Boas propriedades mecânicas que facilitem o processamento do material.

Gadolínio é o melhor material disponível para emprego em refrigeração térmica a temperatura ambiente. Na temperatura de Curie de 294 K o Gd sofre uma transição para-ferromagnética de segunda ordem. Seu valor de ΔT_{ad} em T_C é de 6 K quando $\Delta H = 2$ T. Por ser metálico, tem boa condutividade térmica [5].

2.1.3 - Ciclo de refrigeração magnética

Em geral um ciclo de refrigeração magnética consiste de um processo de magnetização e desmagnetização no qual calor é, respectivamente, expelido e absorvido, em etapas intermediárias.

Os tipos básicos de ciclo de refrigeração magnética são: ciclo de Carnot, Stirling, Ericsson e Brayton. Os dois últimos podem ser usados em refrigeração magnética a temperatura ambiente, pois admitem o emprego de um regenerador para atingir uma grande variação de temperatura.

A título de ilustração destacamos aqui o ciclo magnético de Brayton, que consiste de dois processos adiabáticos e dois processos a campo constante, conforme mostra a Fig. 2.2 O material refrigerante passa por um ciclo onde é submetido a dois valores de campo magnético, H_0 e H_1 , entre dois estágios de temperatura: quente (T_H) e frio (T_C), respectivamente. Durante o resfriamento a campo constante H_1 ($A \rightarrow B$), o refrigerante magnético expelle calor em quantidade numericamente igual à área $AB14$. Durante o processo de aquecimento sob campo H_0 ($C \rightarrow D$), o refrigerante magnético absorve calor igual à área $DC14$. Não há fluxo de calor durante os processos de magnetização adiabática $D \rightarrow A$ e desmagnetização adiabática $B \rightarrow C$.

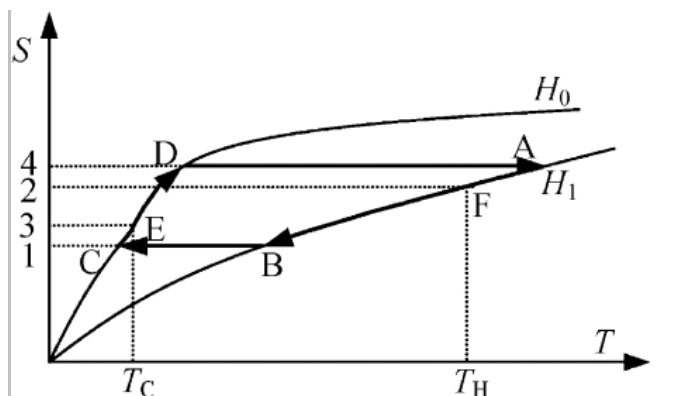


Figura 2.2: Representação do ciclo magnético de Brayton [5].

2.1.3.1 Regenerador térmico

À temperatura ambiente a entropia da rede cristalina é muito grande e não pode ser desprezada. Assim, parte da capacidade de refrigeração do refrigerador magnético é consumida no resfriamento da

carga térmica do cristal, diminuindo a capacidade de resfriamento do refrigerador. Adicionando-se um regenerador térmico ao sistema magnético, o calor expelido pela rede cristalina em uma etapa do ciclo é armazenado e retorna à rede na etapa seguinte [5].

Um regenerador térmico é uma estrutura porosa composta de um material sólido que armazena energia térmica [6]. Existem três tipos de regeneradores usados em refrigeração magnética: (a) regenerador externo, (b) regenerador interno, (c) regenerador ativo. No regenerador externo a transferência de calor entre o material do regenerador (sólidos, em geral) e o refrigerante magnético é efetivado através de um fluido de transferência térmica. Em um regenerador interno, o refrigerante magnético é colocado dentro do regenerador, de forma que este também é submetido ao campo magnético e o calor é transferido diretamente entre um e outro. Em um regenerador magnético ativo (AMR) o material magnético atua como refrigerante e também como regenerador. Dessa forma as perdas irreversíveis que ocorrem durante as trocas de calor são minimizadas [5].

O princípio de um AMR é apresentado na Fig. 2.3 [7]. Suponha que o meio poroso esteja em equilíbrio térmico com o lado quente a T_H ($\sim 24^\circ\text{C}$), e o lado frio a T_C ($\sim 5^\circ\text{C}$). O ciclo do AMR passa por quatro etapas: (a) no processo de magnetização adiabática as partículas do meio poroso se aquecem; (b) no processo de resfriamento sob campo, o meio poroso é atravessado pelo fluido térmico no sentido lado frio para lado quente. O fluido absorve calor do meio poroso e expele-o, a uma temperatura T_H , no lado quente. (c) No processo de desmagnetização adiabática as partículas do meio poroso resfriam novamente. (d) No processo de aquecimento sem campo o fluido atravessa o meio poroso no sentido lado quente para lado frio. Nesse processo, o fluido devolve calor ao meio poroso e chega ao lado frio a uma temperatura T_C . As linhas tracejadas e sólidas, na Fig. 2.3 representam, respectivamente, os perfis de temperatura inicial e final do meio poroso. Em resumo, no ciclo AMR cada partícula do meio poroso passa por um ciclo magnético de Brayton particular, enquanto que o conjunto sofre um processo em cascata de ciclos de Brayton, que faz com que a variação térmica total exceda em muito a variação adiabática ΔT_{ad} do material refrigerante [5].

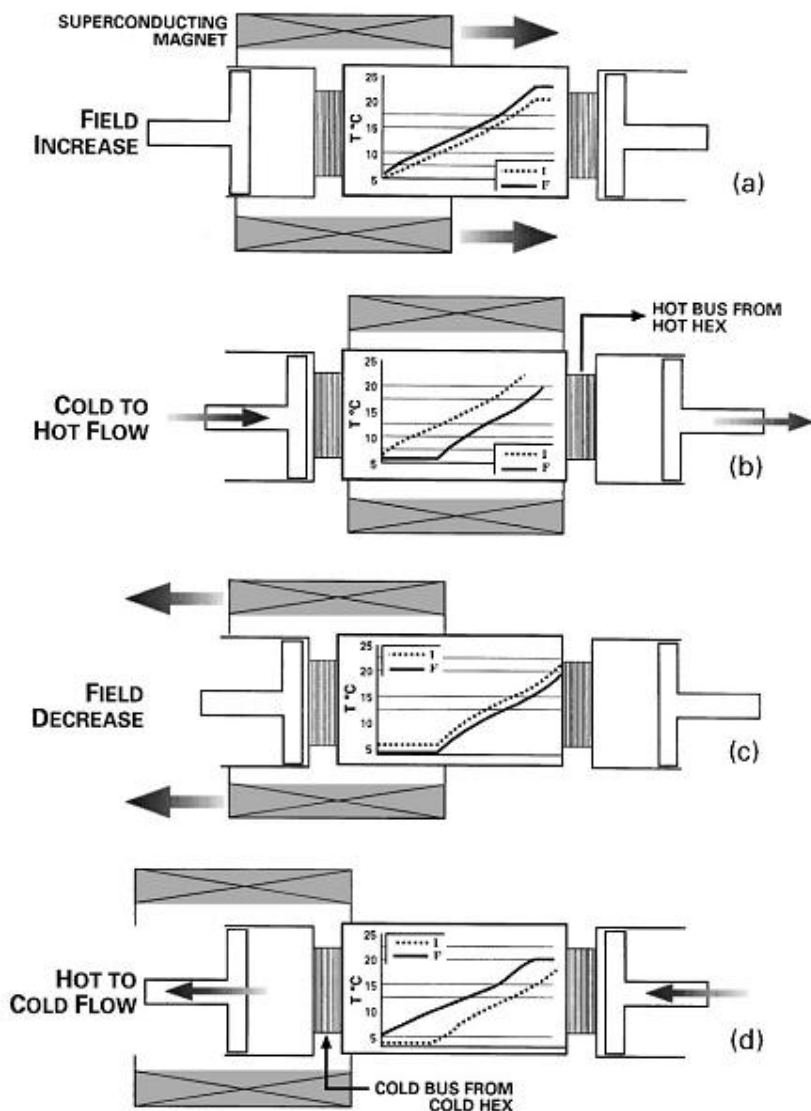


Figura 2.3: As quatro etapas de um refrigerador magnético ativo: (a) magnetização; (b) fluxo do lado frio para o lado quente; (c) desmagnetização; (d) fluxo do lado quente para o lado frio. Extraído de [7].

As características desejáveis para um AMR ideal são: (a) massa térmica infinita; (b) transferência térmica infinita (condutância térmica \times área de contato); (c) porosidade zero; (d) passagem do fluido através do meio poroso sem queda de pressão; (e) condução térmica longitudinal zero ao longo do regenerador; (f) gradiente de temperatura linear e uniforme entre o lado quente e o lado frio.

Em um AMR real, no entanto, são observadas muitas perdas irreversíveis de calor. Dentre as principais, citamos: (a) perdas por transferência finita de calor entre o regenerador e o fluido térmico; (b) perdas por queda de pressão devido à passagem do fluido pelo meio poroso; (c) perdas por condução térmica ao longo do material magnético; (d) perdas por vazamento térmico; (e) perdas por histerese magnética e correntes de Foucault.

2.1.3.2 Exemplos de refrigeradores magnéticos

A título de ilustração reproduzimos na Fig. 2.4 o refrigerador magnético desenvolvido por Brown em 1976, que empregava um ciclo de Ericsson. O leito magnético consistia de 1 mol de lâminas de Gd de 1 mm de espessura fixadas por uma grade de aço de forma a manterem um espaçamento de 1 mm entre si, que permitia a passagem do fluido regenerador, que consistia de uma mistura de 20% de álcool em água. Após 50 ciclos completos, o gradiente de temperatura entre os lados quente e frio alcançava 47 K ($-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $46\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5].

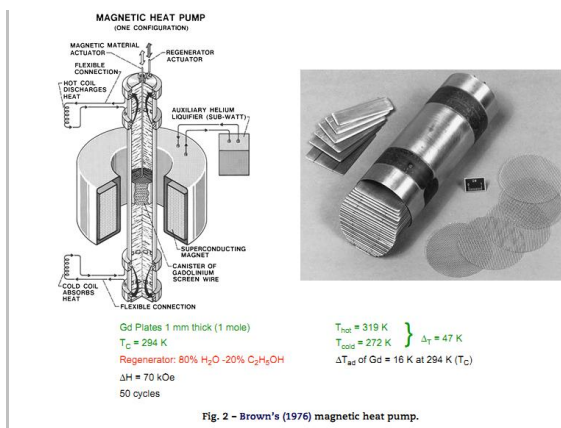


Figura 2.4: Esquema de uma máquina térmica magnética (esquerda) e peça magnetoativa (direita). Extraída de [5].

Dentre os inúmeros novos conceitos em desenvolvimento, reproduzimos o modelo de teste desenvolvido por A. Rowe e colaboradores [8] na Fig. 2.5.

Dois AMR's (3) são conectados por um circuito de fluido refrigerante com fluxo oscilatório manipulado por um êmbolo. Um trocador de calor a temperatura T_C separa os dois AMR's (4) e dois trocadores de calor a temperatura T_H (2) absorvem o calor rejeitado pelo sistema. Os leitos porosos dos AMR são magnetizados e desmagnetizados periodicamente por um ímã (5). A Fig. 2.5 mostra o ímã se movimentando de um AMR para o outro, enquanto que o êmbolo que desloca o fluido oscila com 90° de defasagem. O fluido atravessa o AMR do lado frio para o lado quente enquanto o AMR está sendo magnetizado.

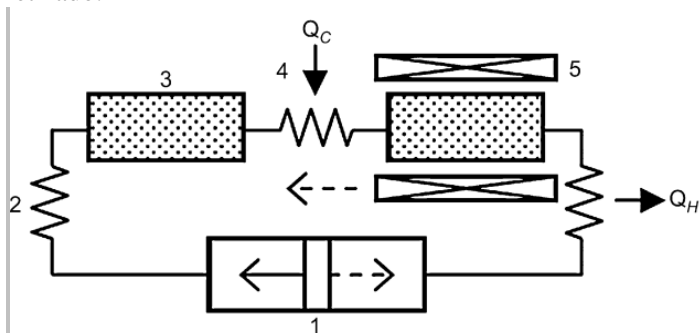


Figura 2.5: Esquema de um refrigerador usando AMR: 1. Deslocamento de fluido; 2. Aquecimento; 3. AMR; 4. Resfriamento; 5. Ímã. Extraído de [8].

2.1.3.3 - Fatores que afetam o desempenho de AMR

Os refrigeradores magnéticos ativos operam nas proximidades da temperatura de Curie (T_C), onde a magnetização depende fortemente da temperatura e do campo magnético aplicado. Além disso, o AMR apresenta um gradiente de temperatura entre suas extremidades quente e fria que influencia fortemente a permeabilidade magnética do material refrigerante [9].

A fim de maximizar o efeito magnetocalórico é importante maximizar o campo máximo efetivo sentido pelo material magnético. No entanto, efeitos desmagnetizantes podem diminuir a magnitude da magnetização, reduzindo assim o trabalho magnético e a eficiência do dispositivo. Num AMR de tamanho finito, efeitos desmagnetizantes

dependem das condições de operação e da geometria. Para operação em campos baixos (0 – 2 T), efeitos desmagnetizantes são significantes. Portanto, a compreensão dos efeitos desmagnetizantes no leito magnetocalórico é essencial no desenvolvimento de um refrigerador AMR eficiente [6].

2.1.4 - Temperatura de Curie (T_C)

Materiais ferromagnéticos se caracterizam por apresentarem um ordenamento de longo alcance de seus momentos atômicos, mesmo na ausência de campo magnético. Essa magnetização espontânea desaparece acima de certa temperatura chamada temperatura de Curie, representada por T_C (Figura 2.6 (b)).

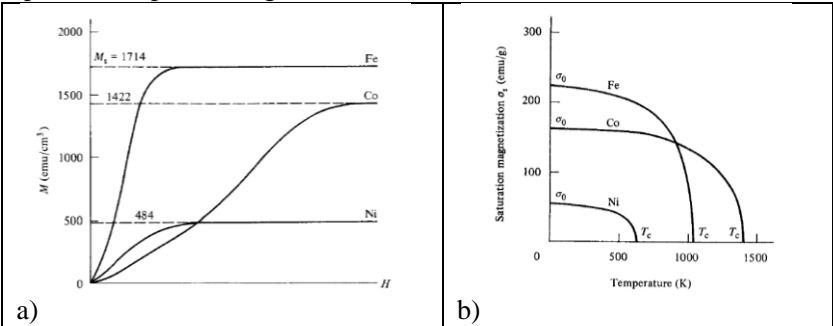


Figura 2.6: (a) Magnetização versus campo, (b) Dependência da magnetização de saturação com a temperatura, onde T_C é a temperatura de Curie [10].

Em outras palavras, a T_C é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece; ela separa a fase paramagnética ($T > T_C$), na qual os spins estão orientados aleatoriamente, da fase ferromagnética ($T < T_C$), na qual os spins estão alinhados.

Na Tabela 2.1 são encontrados os valores de T_C para alguns dos elementos ferromagnéticos.

Elemento	μ_B (0 K)	T_C (K)	Magnetização M_S (meu/cm ³)	
			$T_{20^\circ\text{C}}$	0 K
Fe	2,22	1043	1707	1740
Co	1,72	1388	1400	1446
Ni	0,606	627	485	510
Gd	7,63	292		2060
Dy	10,2	88		2920

Tabela 2.1: Temperatura de Curie e magnetização de saturação para Fe, Co, Ni, Gd e Dy [10].

O gadolínio é geralmente utilizado nos protótipos de refrigeradores baseados no MCE porque seu T_C está em torno da temperatura ambiente ($\sim 19^\circ\text{C}$). No entanto, como vemos na Figura 2.7 (a) para a temperatura de 298,4 K, mesmo a aplicação de um campo de 5.6 T não é suficiente para saturar a magnetização.

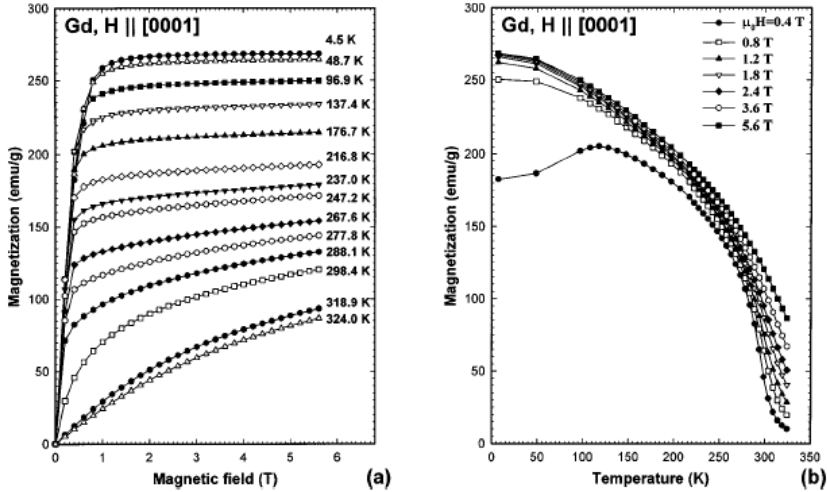


Figura 2.7: a) Magnetização para um monocristal de Gd em função do campo aplicado para várias temperaturas. b) magnetização do Gd em função da temperatura para valores fixos de campo aplicado. O campo foi aplicado paralelamente à direção (0001). Retirada da referência [11].

A Figura 2.7 (b) mostra o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura.

2.2 – MATERIAIS MAGNÉTICOS

O conteúdo desta seção (2.2) foi adaptado do livro “Introduction to Magnetic Materials” de B. D. Cullity, C. D. Graham (John Wiley, 2009), [10], que traz uma excelente compilação teórico-experimental sobre materiais magnéticos.

2.2.1 – Pólos Magnéticos

Quem já brincou com ímãs sentiu as misteriosas forças de atração e repulsão que existem entre eles. Estas forças parecem se originar em regiões chamadas pólos, localizados perto das extremidades do ímã. A

lei que rege as forças entre pólos foi descoberta independentemente na Inglaterra em 1750 por John Michell (1724-1793) e na França em 1785 por Charles Coulomb (1736-1806). Esta lei estabelece que a força F entre dois pólos é proporcional ao produto da força nos pólos p_1 e p_2 e inversamente proporcional ao quadrado da distância d entre elas:

$$F = k \frac{p_1 p_2}{d^2} \quad (2.9)$$

Se a constante de proporcionalidade k for igual a 1, F medida em *dynas* e d em centímetros, então esta equação se torna a definição de força no sistema *cgs - emu*.

Um pólo magnético cria um campo magnético ao seu redor e é este campo que produz uma força em um segundo pólo nas proximidades. Experimentos mostram que essa força é diretamente proporcional ao produto entre a força do pólo p e a intensidade de campo H :

$$F = kpH \quad (2.10)$$

Se a constante de proporcionalidade k for novamente considerada igual a 1, então esta equação define H : a unidade do campo de força que exerce uma força de 1 *dyna* em um pólo. H também é chamado de força de magnetização. Uma unidade de campo de força tem intensidade de um Oersted (Oe). Das equações 2.9 e 2.10 vemos ainda que o campo diminui com o inverso do quadrado da distância d entre os pólos:

$$H = \frac{p}{d^2} \quad (2.11)$$

Michael Faraday (1791 – 1867) teve a idéia de representar o campo magnético por "linhas de força." Fora de um ímã em forma de barra, as linhas de força deixam o pólo norte e retornam ao pólo sul. O campo resultante (Fig. 2.8) pode ser visualizado em duas dimensões utilizando limalha de ferro espalhada sobre um cartão que é colocado diretamente acima do ímã. Cada partícula de ferro fica magnetizada e age como uma pequena agulha de bússola, orientando-se paralelamente ao longo das linhas de força.

A noção de linhas de força pode ser quantificada, definindo a intensidade do campo H como o número de linhas de força passando por

unidade de área perpendicular ao campo. Uma linha de força, neste sentido quantitativo, é chamado de maxwell.

$$1 \text{ Oe} = 1 \text{ linha de força} / \text{cm}^2 = 1 \text{ maxwell} / \text{cm}^2$$

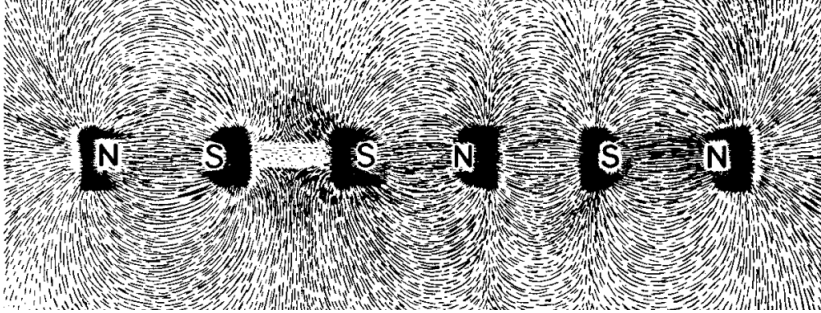


Figura 2.8: Linhas de força para ímãs em forma de barra, visualizadas com o uso de limalha de ferro.

Imagine uma esfera com raio de 1 cm centrada em um pólo. A área superficial é $4\pi \text{ cm}^2$. Uma vez que a intensidade do campo nesta superfície é de 1 Oe, ou uma linha de força/cm², deve haver um total de 4π linhas de força passando pela superfície. Em geral, $4\pi p$ linhas de força são emitidas de um pólo de força p .

2.2.2 - Momento Magnético

Considere um ímã com polos de força p perto de cada extremidade e separados por uma distância l . Supondo que o ímã é colocado em um ângulo θ com um campo uniforme H (Fig. 2.9), um torque atua sobre o ímã, tendendo a alinhá-lo paralelamente ao campo. O momento deste torque é:

$$(pH \sin \theta) \left(\frac{l}{2} \right) + (pH \sin \theta) \left(\frac{l}{2} \right) = pHl \sin \theta \quad (2.12)$$

Quando $H = 1 \text{ Oe}$ e $\theta = 90^\circ$, o momento é então dado por $m = pl$, onde m é o momento magnético do ímã.

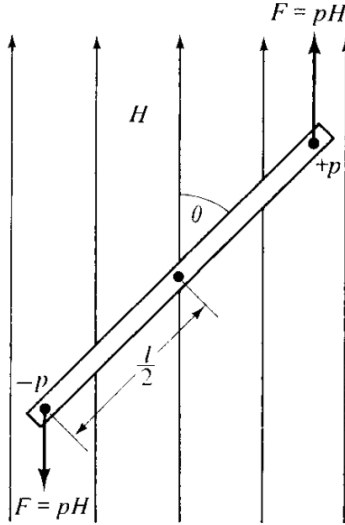


Figura 2.9: Forças atuando sobre um ímã em campo magnético uniforme. (Usando + e - para representar os pólos norte e sul respectivamente)

O momento magnético é uma importante quantidade fundamental. Pólos magnéticos, por outro lado, representam um conceito matemático e não uma realidade física, não podem ser separados para a medição e não estão localizados em um ponto, o que significa que a distância l entre eles é indeterminada. Mesmo sendo p e l quantidades incertas individualmente, seu produto é o momento magnético m , que pode ser medido com precisão. Apesar da falta de precisão, o conceito de pólo magnético é útil para visualizar muitas interações magnéticas e também é útil na resolução de problemas.

Retornando à Figura. 2.9, nota-se que um ímã não paralelo ao campo deve ter uma energia potencial E_p em relação à posição paralela. O trabalho realizado (em *ergs*) para transportá-lo através de um ângulo $d\theta$ contra o campo é:

$$dE_p = 2(pH \sin \theta) \left(\frac{l}{2} \right) d\theta = mH \sin \theta d\theta \quad (2.13)$$

Por convenção, assume-se o zero de energia na posição $\theta = 90^\circ$. Portanto,

$$E_p = \int_{90^\circ}^{\theta} mH \sin \theta d\theta = -mH \cos \theta \quad (2.14)$$

Assim E_p é $-mH$ quando o ímã está paralelo ao campo, zero quando ele está em ângulos retos, e $+mH$ quando é antiparalelo. O momento magnético m é um vetor que é representado do pólo sul para o norte. Em notação vetorial, a equação 2.14 torna-se:

$$E_p = - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (2.15)$$

A energia E_p está em *ergs*, a unidade de momento magnético m é *erg/oersted*. Esta quantidade é a unidade eletromagnética do momento magnético, chamado simplesmente de *emu* (1 emu equivale a 10^{-3} A.m²).

2.2.3 – Intensidade da Magnetização

Quando um pedaço de ferro é submetido a um campo magnético, ele fica magnetizado, e o nível de seu magnetismo depende da intensidade do campo. Precisamos, portanto, de uma quantidade para descrever o grau em que um corpo é magnetizado.

O momento magnético por unidade de volume é uma quantidade que descreve o grau em que os ímãs são magnetizados. Ele é chamado de intensidade de magnetização, ou simplesmente magnetização, e é representado por M . Assim;

$$M = \frac{m}{v} \quad (2.16)$$

Onde m é o momento magnético, v é volume; podemos também escrever:

$$M = \frac{pl}{v} = \frac{p}{v/l} = \frac{p}{A} \quad (2.17)$$

onde A é a área da seção transversal do ímã. Temos assim uma definição para a magnetização M , como sendo a força do pólo por unidade de área da seção transversal. Sendo a unidade de momento magnético m *erg/oersted*, a unidade de magnetização M é então *erg/oersted.cm³*. Frequentemente escrita como *emu/cm³*.

Às vezes é conveniente utilizar o valor da magnetização por unidade de massa, em vez de unidade de volume. A massa de uma pequena amostra pode ser medida com mais precisão do que o seu volume, e a massa é independente da temperatura, já o volume é

alterado pela temperatura devido à expansão térmica. Definindo a magnetização específica σ como:

$$\sigma = \frac{m}{w} = \frac{m}{v\rho} = \frac{M}{\rho} \text{ emu/g} \quad (2.18)$$

onde w é a massa e ρ a densidade do material.

A magnetização também pode ser expressa por mol, por célula unitária, por unidade de fórmula, etc. Quando os volumes envolvidos são pequenos, como por exemplo, na célula unitária, o momento magnético é geralmente expresso em termos do magneton de Bohr μ_B , onde 1 magneton de Bohr = $9,27 \times 10^{-21}$ erg / Oe.

2.2.4 – Materiais Magnéticos

Estamos agora em posição de considerar como a magnetização pode ser medida e o que a medida revela sobre o comportamento magnético de vários tipos de substâncias.

A Figura 2.10 mostra um método de medida. O arranjo tem a forma de um anel, enrolado com um grande número de voltas espaçadas de fio isolado, ligado através de um interruptor S e amperímetro A a uma fonte de corrente variável. Este enrolamento é chamado de primário, ou magnetizante. Ele forma um solenóide infinito, e o campo é para todos os efeitos práticos, totalmente confinado à região interna da bobina. Outro enrolamento, chamado de secundário ou bobina de prova (ou sensora), é colocado sobre uma parte do anel e conectado a um integrador eletrônico ou fluxímetro.

Iniciemos com o caso em que o anel não contém nada, o espaço interno está vazio. Se a chave S é fechada, uma corrente i é estabelecida no enrolamento primário, produzindo um campo de H oersteds (ou maxwells/cm²), dentro do anel. Se a área transversal do anel é A (cm²), então o número total de linhas de força no anel é

$$HA = \Phi \quad (2.19)$$

que é chamado de fluxo magnético. (H pode ser interpretado também como uma densidade de fluxo).

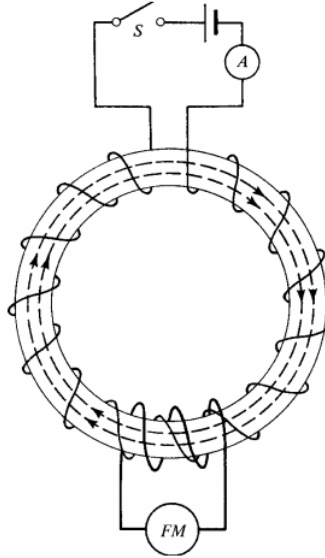


Figura 2.10: Circuito para magnetização em forma de anel. As linhas tracejadas no interior do enrolamento indicam o fluxo que é medido em (FM - fluxímetro).

Se há algum material dentro do anel, $\Phi_{\text{observado}}$ é diferente do Φ_{corrente} . Isto significa que a substância no anel acrescentou ou subtraiu linhas de força devido ao campo H . A magnitude relativa entre estas duas quantidades, $\Phi_{\text{observado}}$ e Φ_{corrente} , permite classificar todas as substâncias de acordo com o tipo de magnetismo que exibem:

- $\Phi_{\text{observado}} < \Phi_{\text{corrente}} \rightarrow$ diamagnético (ex. Cu, He)
- $\Phi_{\text{observado}} > \Phi_{\text{corrente}} \rightarrow$ paramagnético (ex. Na, Al)
ou antiferromagnético (ex. MnO, FeO)
- $\Phi_{\text{observado}} \gg \Phi_{\text{corrente}} \rightarrow$ ferromagnético (ex. Fe, Co, Ni)
ou ferrimagnético (ex. Fe_3O_4)

Todas as substâncias são magnéticas, até certo ponto. No entanto, o fluxo observado em um paramagneto típico, por exemplo, é apenas 0,02% superior ao fluxo devido à corrente. O método experimental descrito acima não é capaz de medir com precisão essas pequenas diferenças, e métodos diferentes precisam ser utilizados. Em materiais

ferromagnéticos, por outro lado, o fluxo observado pode ser centenas de vezes maior do que o fluxo devido à corrente.

Podemos entender como o material no interior do anel provoca uma mudança no fluxo se considerarmos os campos que realmente existem dentro do anel. Imagine um corte transversal do anel com um material na cavidade, como mostrado na Figura 2.11. Então H linhas/cm² cruzam esta porção, devido à corrente no enrolamento de magnetização. Esta densidade de fluxo é a mesma, havendo ou não material no anel. Além disso, o campo aplicado H , agindo da esquerda para a direita, magnetiza o material, e pólos norte e sul são produzidos na superfície da cavidade, assim como os pólos são produzidos nas extremidades de uma barra magnetizada. Se o material for ferromagnético, os pólos norte estarão na superfície esquerda e os pólos sul na direita. Se a intensidade de magnetização é M , então cada centímetro quadrado da superfície da cavidade tem um pólo de força de M , e $4\pi M$ linhas são emitidas dele, somando-se às linhas de força devido ao campo aplicado H , e o grupo combinado de linhas que atravessam a distância são chamados de linhas de fluxo magnético ou linhas de indução.

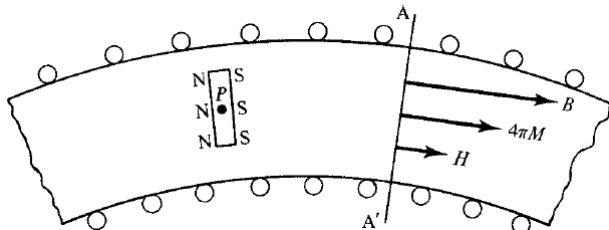


Figura 2.11: Corte transversal de uma porção do anel

O número total de linhas por cm² é chamada de densidade de fluxo magnético ou de indução B . Portanto,

$$B = H + 4\pi M \quad (2.20)$$

As linhas de B são sempre contínuas então, a Equação 2.20 fornece o valor de B , em todo o anel. Embora B , H e M sejam vetores, são geralmente paralelos, de modo que a Equação 2.20 seja normalmente escrita na forma escalar. Estes vetores são indicados na Figura 2.6, para um caso hipotético em que B é cerca de três vezes

maior que H . Eles indicam os valores de B , H e $4\pi M$ na seção AA' ou em qualquer outra seção do anel.

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não só pela magnitude e sinal de M , mas também pela maneira com que M varia com H . A relação entre estas duas quantidades chama-se *susceptibilidade* χ ,

$$\chi = \frac{M}{H} \frac{\text{emu}}{\text{Oe.cm}^3} \quad (2.21)$$

No SI (Sistema Internacional), M é expresso em unidades de $\text{A.m}^2/\text{m}^3$ e H em A/m , então, χ é realmente adimensional. Uma vez que M é o momento magnético por unidade de volume, χ também se refere à unidade de volume e é às vezes chamada de susceptibilidade volumétrica e simbolizada por χ_v para enfatizar este fato.

Curvas de M vs H , chamadas de *curvas de magnetização*, são mostradas na Figura 2.12 para vários tipos de materiais. As curvas (a) e (b) são referentes a materiais com susceptibilidade volumétrica de -2×10^{-6} e 20×10^{-6} respectivamente. Esses materiais (dia-, para, ou antiferromagnéticos) apresentam variação linear de M com H e, normalmente, não retêm a magnetização quando o campo é removido. Já o comportamento mostrado na curva (c) é típico de materiais ferro- ou ferrimagnéticos e é bem diferente. A curva de magnetização é não linear, de modo que χ varia com H e passa por um valor máximo. Dois outros fenômenos aparecem:

1. Saturação: para valores elevados de H , a magnetização M se torna constante atingindo um valor de saturação M_s .
2. Histerese ou irreversibilidade: depois da saturação, com a diminuição de H a zero, M não reduz a zero. Por isso os materiais ferro- e ferrimagnéticos são utilizados em imãs permanentes.

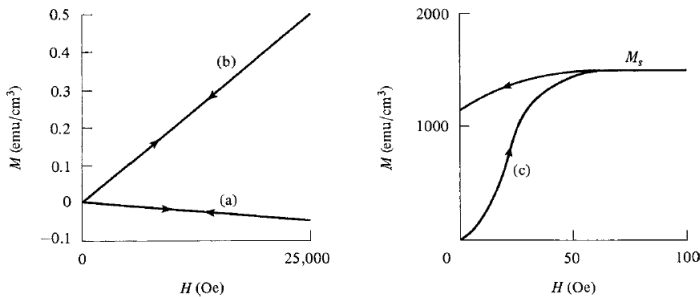


Figura 2.12: Curvas típicas de magnetização para materiais, (a) diamagnéticos; (b) paramagnéticos ou antiferromagnéticos e (c) ferromagnéticos ou ferrimagnéticos.

Às vezes é necessário conhecer a densidade total de fluxo B produzido por um determinado campo. Nestes casos, a curva B vs H é mais útil do que a curva de M vs H . A razão entre B e H é chamada de *permeabilidade* μ :

$$\mu = \frac{B}{H} \text{ adimensional} \quad (2.22)$$

Sendo $B = H + 4\pi M$, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{B}{H} &= 1 + 4\pi \left(\frac{M}{H} \right) \\ \mu &= 1 + 4\pi\chi \end{aligned} \quad (2.23)$$

Podemos agora caracterizar o comportamento magnético de vários tipos de materiais de acordo com os seus valores correspondentes de χ e μ :

- a) Espaço vazio: $\chi = 0$, uma vez que não há matéria para magnetizar, e $\mu = 1$.
- b) Diamagnéticos; χ é pequeno e negativo, e μ ligeiramente menor que 1.
- c) Para e antiferromagnéticos: χ é pequeno e positivo, e μ ligeiramente maior que 1.
- d) Ferro e ferrimagnéticos: χ e μ são grandes e positivos, ambos são funções de H .

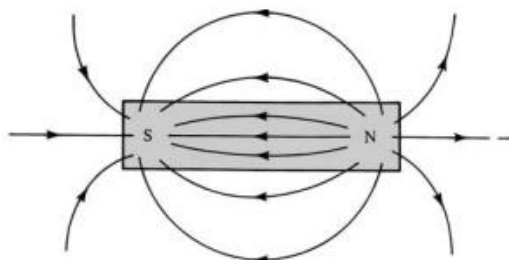
A permeabilidade do ar é de cerca de 1,000 000 37. A diferença entre esta e a permeabilidade do vácuo é insignificante, em relação à permeabilidade dos materiais ferro- e ferrimagnéticos, (normalmente têm valores de μ de várias centenas ou milhares).

2.2.5 – Campo Desmagnetizante

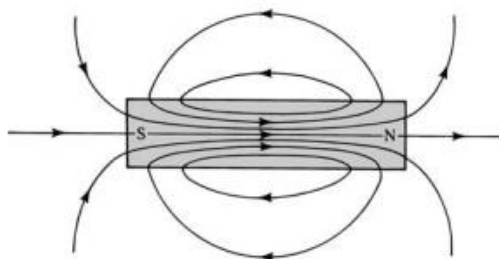
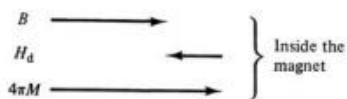
Antes de considerar medidas magnéticas em circuitos abertos, devemos examinar a natureza dos campos envolvidos. Um campo magnético H pode ser produzido por correntes elétricas ou pólos magnéticos. Se for devido às correntes, as linhas de H são contínuas e formam circuitos fechados. Por exemplo, as linhas H em torno de um fio condutor de corrente são círculos concêntricos. Se for devido a pólos,

por outro lado, as linhas de H começam no pólo norte e terminam no pólo sul.

Se uma amostra em forma de barra é magnetizada por um campo aplicado da esquerda para a direita e, posteriormente removido, um pólo norte é formado na extremidade direita, e um pólo sul, à esquerda, como mostrado na Figura 2.13 (a). Vemos que as linhas de H , que saem do pólo norte e terminam no pólo sul, definem um campo dentro e fora do ímã que atua de norte a sul e que, portanto, tende a desmagnetizar o ímã. Essa ação de auto-desmagnetização de um corpo magnetizado é importante, não só por causa de sua influência em medidas magnéticas, mas também porque influencia o comportamento em muitos dispositivos práticos.



(a)



(b)

Figura 2.13: Campos em um ímã na ausência de campo externo aplicado. (a) campo H e (b) campo B . Os vetores no centro indicam os valores e direções de B , H_d e $4\pi M$ no centro do ímã.

O campo desmagnetizante H_d atua na direção oposta à magnetização M que o cria. Na figura 2.13 (a), H_d é o único campo que atua e a relação $B = H + 4\pi M$ torna-se $B = -H_d + 4\pi M$ (cgs), ou $B = \mu_0(H + M)$ torna-se $B = -\mu_0 H_d + \mu_0 M$ (SI). A densidade de fluxo B no interior do ímã é, portanto, menor que $4\pi M$ (ou $\mu_0 M$), mas na mesma direção, porque H_d (ou $\mu_0 H_d$) nunca pode ultrapassar $4\pi M$ ($\mu_0 M$) em magnitude. Estes vetores são indicados na Fig. 2.13, juntamente com um esboço do campo B do ímã. Note que as linhas de B no interior do ímã são contínuas e na direção de sul para norte. Fora do ímã, $B = H$ (cgs) ou $B = \mu_0 H$ (SI) e os campos externos na Fig. 2.13(a) e (b) são, portanto, idênticos.

O ímã da Figura 2.13 (b) representa um circuito magnético aberto, porque parte do fluxo está no ímã e parte está no ar. Como mostra ainda a Fig. 2.13 (b), a densidade de fluxo de um ímã em forma de barra não é uniforme: as linhas divergem perto das extremidades, de modo que a densidade do fluxo é menor do que no centro. Isso decorre do fato de que H_d é mais forte perto dos pólos.

Quando um corpo magnético é colocado em um campo, ele altera a forma desse campo. Assim, na Figura 2.14 (a) é representado um campo uniforme. Pode ser considerado tanto como um campo H ou um campo B . O campo B de um ímã sem campo aplicado é mostrado na Figura 2.14(b). O campo B na Figura 2.14(c) é a soma vetorial dos campos na Fig. 2.14 (a e b). O fluxo é atraído para o interior do ímã, como se este fosse mais permeável do que o ar que o circunda, esta é a origem do termo permeabilidade para a quantidade μ . O mesmo resultado é obtido se o corpo colocado no campo estiver originalmente desmagnetizado, porque o próprio campo vai produzir magnetização.

O comportamento exemplificado na Figura 2.14 aplica-se a materiais como por exemplo, o ferro, onde $\mu \gg 1$.

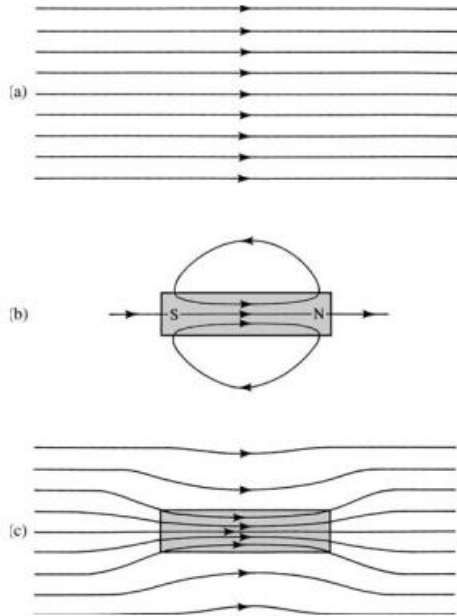


Figura 2.14: Comportamento de um corpo magnetizado quando colocado em um campo uniforme.

2.2.6 – Fator Desmagnetizante

Voltando a barra da Figura 2.14, podemos atribuir a não uniformidade da indução no interior do ímã ao fato de que as linhas de B "escapam" para fora do ímã nas extremidades. É difícil para um corpo de forma arbitrária ser uniformemente magnetizado. No entanto, se um elipsóide desmagnetizado é colocado em um campo magnético uniforme, torna-se magnetizado uniformemente; a uniformidade de M e B são devidos à uniformidade de H_d em todo o volume e isso pode ser alcançado apenas em elipsóides.

O campo desmagnetizante H_d de um corpo é proporcional à magnetização que o origina, sendo:

$$H_d = - N_d M \quad (2.24)$$

onde N_d é o fator desmagnetizante ou coeficiente de desmagnetização. O valor de N_d depende principalmente da forma da amostra e é exatamente

calculável apenas para elipsóides. A soma dos fatores de desmagnetização ao longo dos três eixos ortogonais de um elipsóide é uma constante:

$$\begin{aligned} N_a + N_b + N_c &= 4\pi \text{ (cgs)} \\ N_a + N_b + N_c &= 1 \text{ (SI)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para uma esfera, os três eixos são iguais, então, os três fatores de desmagnetização também são iguais, por isso,

$$N_{esfera} = \frac{4\pi}{3} \text{ (cgs)} \quad \text{ou} \quad N_{esfera} = \frac{1}{3} \text{ (SI)}$$

Um elipsóide geral tem três eixos diferentes $2a$, $2b$, $2c$, e uma seção perpendicular a qualquer eixo é uma elipse (Fig. 2.15). O que apresenta maior interesse prático é o elipsóide de revolução, ou esferóide. Um esferóide prolato é formado por rotação de uma elipse sobre o seu eixo maior $2c$, então $a = b < c$, e o sólido resultante lembra a forma de um charuto. A rotação sobre o eixo menor $2a$ resulta no esferóide oblato em forma de disco, com $a < b = c$.

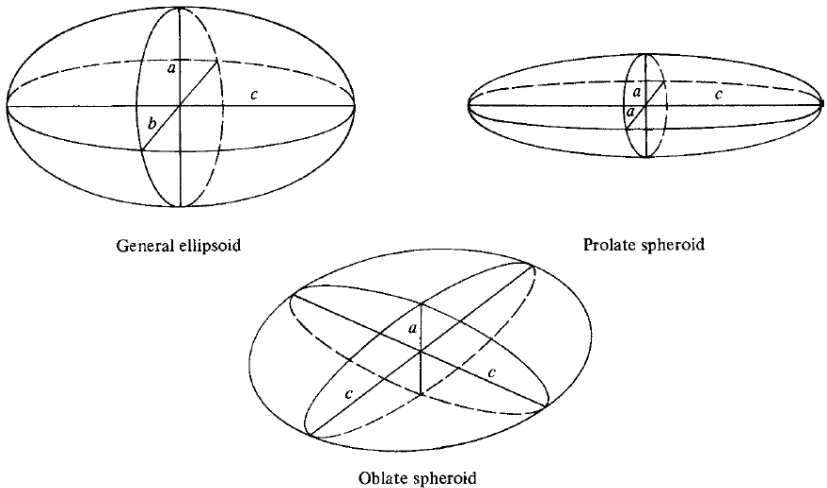


Figura 2.15: Representações de: esferóide genérico onde $a \neq b \neq c$, esferóide prolato $a = b \neq c$ e esferóide oblato $a \neq b = c$.

As amostras encontradas na prática são geralmente hastes cilíndricas magnetizadas na direção do eixo longo ou discos magnetizados no plano. Como não são elipsóides, o fator desmagnetizante calculado terá um erro associado. Além disso, hastes e discos nunca são uniformemente magnetizados, exceto quando completamente saturados. O campo desmagnetizante varia de um ponto a outro na amostra e assim não tem único valor.

Dois fatores desmagnetizantes efetivos podem ser medidos e usados, dependendo da forma como a magnetização é medida. O fator desmagnetizante fluxométrico, N_f , é a razão entre o campo desmagnetizante médio e a magnetização média, ambos avaliados no meio da amostra. É o fator adequado para uso quando a magnetização é medida com uma pequena bobina ao redor da amostra em seu ponto médio, usando um fluxímetro. O fator desmagnetizante fluxométrico é útil principalmente para amostras em forma de bastonete. O fator desmagnetizante magnetométrico, N_m , é a razão do campo de desmagnetização médio e a magnetização média de toda a amostra. É o fator adequado para usar quando o momento magnético total da amostra é determinado usando um magnetômetro. No entanto, o magnetômetro mede o momento total da amostra apenas quando esta é pequena o suficiente (em relação às dimensões da bobina sensora) para atuar como um dipolo pontual. As amostras utilizadas nestes instrumentos são geralmente discos magnetizados ao longo do diâmetro, embora também possam ser hastes ou prismas retangulares.

Os valores do fator desmagnetizante dependem principalmente da geometria da amostra, mas também da permeabilidade ou susceptibilidade do material. Bozorth [R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Van Nostrand (1951); reimpresso IEEE Press (1993)] apresenta tabelas e gráficos dos fatores desmagnetizantes para esferóides prolatos e oblatos e também para N_f em amostras cilíndricas com vários valores de permeabilidade. As curvas de Bozorth têm sido amplamente reproduzidas e utilizadas. Elas são mostradas na Figura 2.16. Os valores para os cilindros são baseados em uma seleção de resultados teóricos e experimentais e não deve ser considerado com reverência, particularmente porque o fator desmagnetizante para amostras cilíndricas (não elipsoidal) dada por Bozorth são valores fluxométricos (embora Bozorth não use esta terminologia) e só são apropriados para medições feitas com uma pequena bobina sensora, centralmente posicionada em torno da amostra cilíndrica.

Os valores nos gráficos de Bozorth's para amostras em forma de disco magnetizado ao longo do diâmetro são calculados para elipsóides oblatos. Os valores nos gráficos de Bozorth, são apresentados como $N(cgs)/4\pi$. Como:

$$N(SI) = \frac{N(cgs)}{4\pi} \quad (2.26)$$

os valores de Bozorth's são também numericamente corretos no SI.

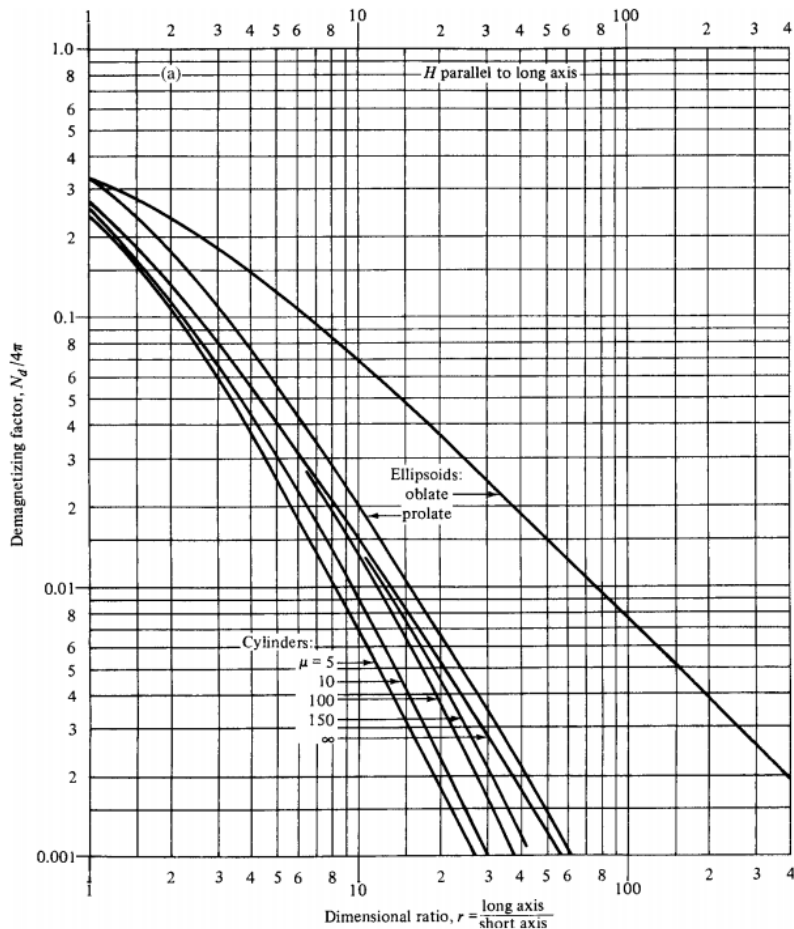


Figura 2.16: (a) Fator desmagnetizante calculado para os esferóides prolato e oblatos e medidos para amostras cilíndricas com permeabilidade diferentes. Os valores são apresentados como $N_{cgs}/4\pi$ e são numericamente iguais ao N_{SI} .

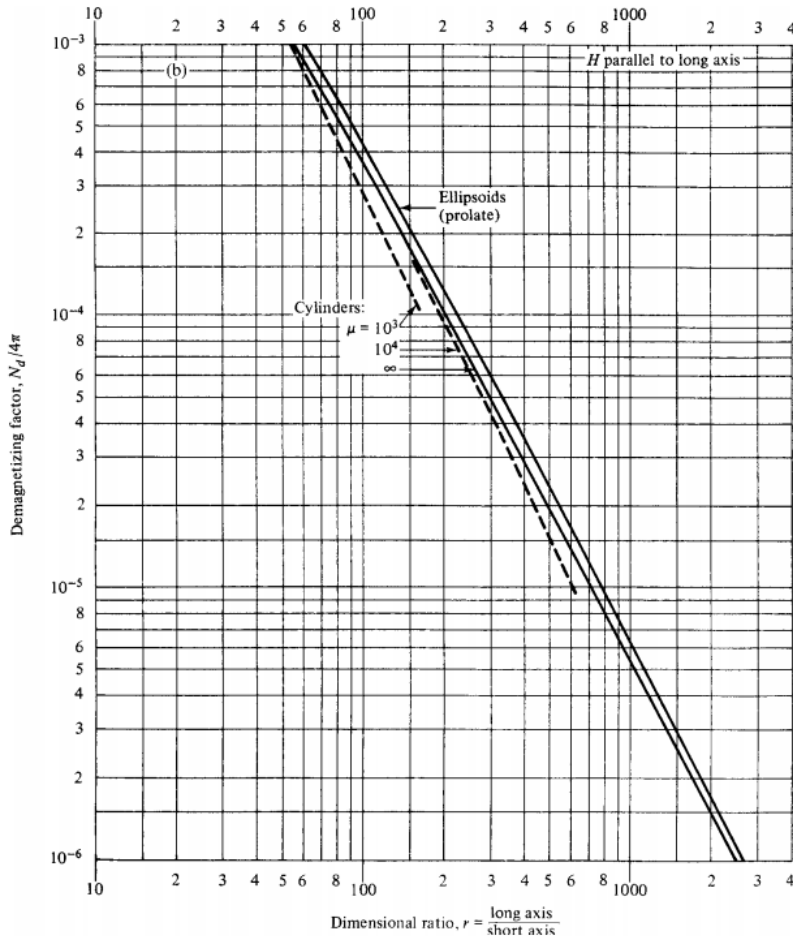


Figura 2.16: (b) Continuação de (a): Fator desmagnetizante para amostras cilíndricas com permeabilidade diferentes.

Melhores valores para os fatores de desmagnetização de hastes e discos (e outras formas) podem ser determinados experimentalmente, ou calculados. Os cálculos geralmente assumem um material de susceptibilidade χ constante, que é de fato a suscetibilidade diferencial dM/dH medida em um ponto na curva de magnetização. Três valores específicos de χ são de especial importância: $\chi = -1$ correspondendo a um supercondutor no estado totalmente blindado; $\chi \approx 0$, corresponde a

materiais fracamente magnéticos, como um para- ou diamagnético, ou a um ferro- ou ferrímagneto totalmente saturado; e $\chi = \infty$, correspondendo a materiais magnéticos muito macios. A condição $\chi = -1$ exige que $B = 0$ em todos os lugares nas amostras. A condição $\chi \approx 0$ requer que a magnetização M seja constante em toda a amostra, com H_d variável. No entanto, $\chi = dM/dH = 0$ não requer $M = 0$. A condição $\chi = \infty$ requer que o campo desmagnetizante seja constante em toda a amostra, exatamente igual e oposto ao campo aplicado, com a magnetização M variando de ponto a ponto. Fatores desmagnetizantes podem ser calculados para outros valores de χ , tanto positivos como negativos, mas a suposição de χ constante e uniforme tornam limitada a utilidade destes valores.

Os valores para $\chi = \infty$ são aplicados a materiais magnéticos doces, longe da saturação, e $\chi = 0$ para materiais se aproximando da saturação magnética. Na prática, correções de campo desmagnetizante são mais importantes em campos baixos, onde os valores de permeabilidade e remanência são determinados. Correções de desmagnetização são relativamente sem importância (embora não pequenas), quando a amostra se aproxima da saturação. Os valores do campo coercivo geralmente não são afetados pelos efeitos da auto-desmagnetização, já que eles são determinados quando a magnetização está em zero.

O artigo de D.-X. Chen, J. A. Brug, R. e B. Goldfarb [IEEE Trans. Mag., 37 (1991) p. 3601] analisa a história dos cálculos do fator desmagnetizante e traz novos valores N_f e N_m em amostras cilíndricas. Num trabalho posterior [D.-X. Chen, E. Pardo, e A. Sanchez, J. Magn. Mag. Matls., 306 (2006) p. 135] apresentam valores melhorados para as amostras cilíndricas, e acrescentam alguns valores calculados de N_m para amostras em forma de disco.

Na Figura 2.17 são apresentados alguns resultados para o fator desmagnetizante magnetométrico N_m para amostras em forma de disco magnetizadas ao longo do diâmetro. Os fatores N_f fluxométricos são de pouco interesse para as amostras de disco. A curva tracejada é relativa ao elipsóide oblato, esta é a mesma curva mostrada por Bozorth. A curva pontilhada é para $\chi = \infty$ (alta permeabilidade) e curva sólida é para $\chi = 0$ (magnetização uniforme). Na faixa de m (aqui representando a razão entre o diâmetro e a espessura da amostra) de interesse prático, valores de N_m são sempre mais elevados do que para o

elipsóide de mesmo valor m , e a diferença entre os valores $\chi = \infty$ e $\chi = 0$ é muito menor do que para as amostras cilíndricas.

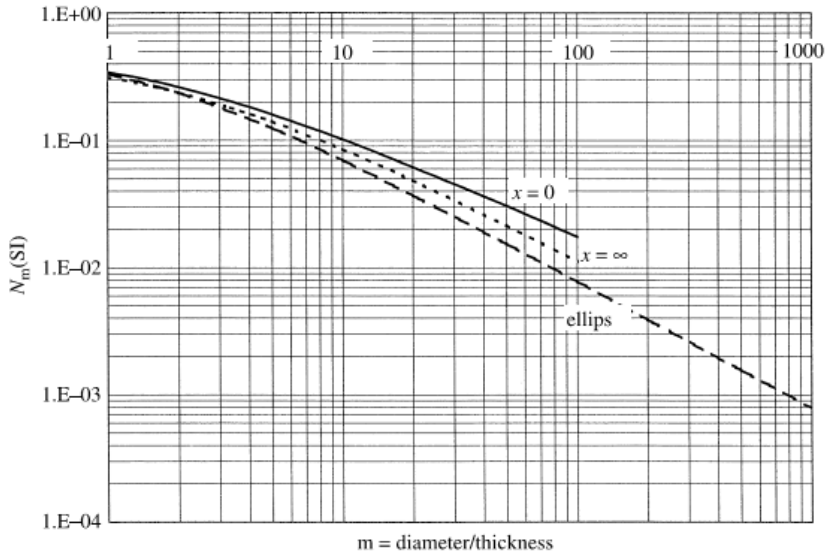


Figura 2.17: Fator desmagnetizante magnetométrico para amostras em forma de discos magnetizadas paralelamente ao diâmetro. Linha tracejada indica o elipsóide oblato. Linha pontilhada representa N_m para $\chi = \infty$ e a linha sólida para $\chi = 0$.

Alguns dados experimentais relevantes são mostrados na Figura 2.18 onde os valores obtidos a partir de medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM) em uma série de discos de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), são apresentados juntamente com as curvas calculadas para $\chi = \infty$ e para $\chi = 0$ da Figura 2.17. Os pontos experimentais caem entre as duas curvas calculadas. Note que não é difícil preparar amostras com valores de m maiores do que o maior valor para o qual os cálculos foram feitos, isto é especialmente verdadeiro para filmes finos.

No caso de amostras não elipsoidais, já não é necessariamente verdadeiro que a soma dos três fatores de desmagnetização ortogonais é uma constante e as equações (2.25) não são exatamente corretas.

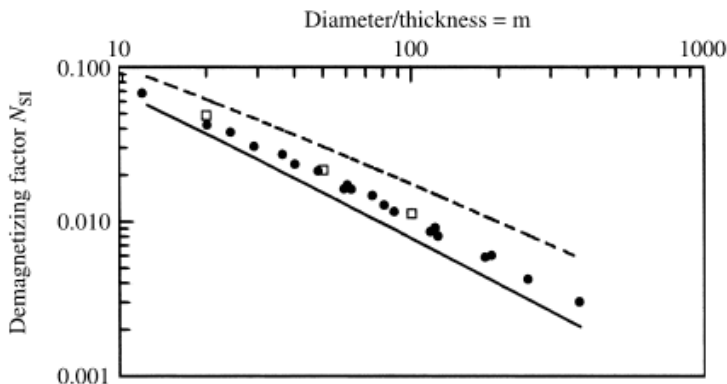


Figura 2.18: Fator desmagnetizante magnetométrico para discos. Os pontos experimentais foram obtidos a partir de medidas usando VSM em amostras de permalloy. As linhas tracejada e sólida são as mesmas representadas na Fig. 2.17 para $\chi = \infty$ e $\chi = 0$.

Um procedimento matemático comum para calcular o campo desmagnetizante é utilizar a densidade de pólos magnéticos na superfície da amostra, dada por $\rho_s = M \cos \theta$, onde M é a magnetização da amostra e θ é o ângulo entre M e a normal à superfície. Assim, $M \cos \theta$ é a componente da magnetização normal à superfície dentro da amostra e M é zero fora da amostra. Portanto, a densidade de pólos produzido em uma superfície é igual à descontinuidade da componente normal de M nesta superfície. Se \mathbf{n} é o vetor unitário normal à superfície, então:

$$M \cos \theta = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} = \rho_s \quad (2.27)$$

Isso concorda com uma das definições de M como a força do pólo por unidade de área da seção transversal. A polaridade da superfície é positiva, ou norte, se a componente normal de M diminui à medida que a superfície é atravessada na direção de M . Pólos livres também podem ser produzidos na interface entre dois corpos magnetizados por diferentes quantidades e/ou em diferentes direções. Se M_1 e M_2 são as magnetizações de dois corpos, então a descontinuidade na componente normal é:

$$\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{n} - \mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{n} = \rho_s \quad (2.28)$$

Observa-se também que, na interface entre dois corpos ou entre um corpo e o ar que o circunda, certas regras definem a direção de H e B na interface:

1- As componentes tangenciais de H em cada lado da interface devem ser iguais.

2- As componentes normais de B em cada lado da interface devem ser iguais.

Estas condições definem os ângulos que as linhas de B e H devem assumir nas interfaces ar-corpo, como está representada, por exemplo, na Figura 2.14.

Pólos livres podem existir não só na superfície de um corpo, mas também no interior. A condição para a existência de pólos no interior é de magnetização não uniforme. Um corpo elipsoidal pode ser uniformemente magnetizado, e tem pólos livres apenas na superfície. Um corpo com qualquer outra forma, como uma barra cilíndrica, por exemplo, não pode ser uniformemente magnetizado, exceto na saturação, porque o campo desmagnetizante não é uniforme e o corpo tem pólos em seu interior, bem como na superfície. A não uniformidade da magnetização significa que há um fluxo de M para fora de um elemento de volume, ou seja, a divergência de M é maior do que zero. Mas se há um fluxo líquido de M , deve haver pólos livres no elemento de volume para suprir esse fluxo. Se ρ_v é a densidade volumétrica de pólos, então:

$$\text{div } M = \nabla \cdot M = \frac{\partial M_x}{\partial x} + \frac{\partial M_y}{\partial y} + \frac{\partial M_z}{\partial z} = -\rho_v \quad (2.29)$$

Em resumo:

1- As linhas de B são contínuas.

2- As linhas de H :

a) Se, originadas por correntes, são contínuas.

b) Se, originadas por barras, começam no pólo norte e terminam no pólo sul.

3- Em uma interface:

a) a componente normal de B é contínua,

b) a componente tangencial de H é contínua, e

c) a descontinuidade da componente normal de M é igual à densidade de pólos ρ_s nessa interface.

4- A divergência negativa de M em um ponto dentro de um corpo é igual a densidade volumétrica de pólos ρ_v nesse ponto.

5- A magnetização de um corpo elipsoidal é uniforme, e os pólos livres existem apenas na superfície.

6- A magnetização de um corpo não elipsoidal é não uniforme, e os pólos livres existem na superfície e no interior do corpo. (O estado saturado constitui a única exceção a esta declaração. Um corpo saturado, independente da forma é uniformemente magnetizado e possui apenas pólos na superfície).

2.2.7 – Medidas Magnéticas em Circuitos Abertos

Medidas desse tipo são normalmente feitas com o VSM, magnetômetro de gradiente de força alternada (AGFM), ou um magnetômetro SQUID ou um fluxímetro. No caso do VSM, AGFM, ou SQUID, o resultado experimental direto é um gráfico do momento magnético da amostra m vs o campo aplicado H_a . No caso do fluxímetro, o resultado é um gráfico da densidade de fluxo B vs o campo aplicado H_a . O problema é corrigir o valor do campo aplicado H_a para o valor do campo real H_{real} sentido pela amostra, subtraindo o valor do campo desmagnetizante H_d . A relação entre eles é:

$$H_{int} = H_{ext} - H_d \quad (2.30)$$

onde $H_d = N_d M$ e N_d é o fator desmagnetizante. Como discutido anteriormente, a menos que amostra seja um elipsóide, não há um único fator N_d que se aplique para todas as partes da amostra e em todos os níveis de magnetização. Um procedimento viável é selecionar um valor de N_f ou N_m das Figs. 2.16 - 2.18 que seja apropriado para as características da amostra em estudo, considerando a forma, a técnica de medida adotada e a permeabilidade ou a susceptibilidade do material que compõe a amostra.

O campo desmagnetizante é sempre oposto à direção da magnetização na amostra. Se o experimento mede valores de M , a correção é simples: em cada valor de M , o campo desmagnetizante é calculado a partir da Equação 2.24 e subtraído do campo aplicado (Equação 2.30) para obter o campo real atuando na amostra. As correções são feitas nos valores fixos de M e move os valores medidos para M paralelamente ao eixo H . O campo desmagnetizante é proporcional à magnetização, H_d pode ser representado pela linha OD na

Fig. 2.19, e a correção da desmagnetização pode ser visualizado através da rotação da linha OD no sentido anti-horário sobre a origem O até que coincida com o eixo y, e simultaneamente, movendo cada um dos valores experimentais de M paralelamente ao eixo H , mantendo a distância entre a linha OD e os valores de M fixos. Isso às vezes é chamado de correção de cisalhamento.

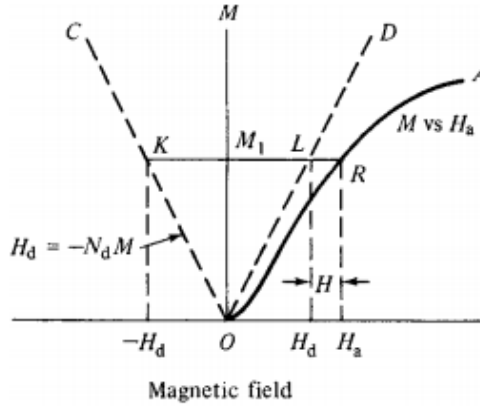


Figura 2.19: Curva M vs H e tratamento gráfico na determinação do campo desmagnetizante.

Se M é medido diretamente em vez de B , então podemos escrever;

$$\frac{H}{M} = \frac{H_a}{M} - N \quad (2.31)$$

Ou em termos da susceptibilidade $\chi = M/H$;

$$\frac{H_a}{M} - \frac{1}{\chi} = N \quad (2.32)$$

Para materiais magnéticos moles, $1/\chi$ é insignificante e pode ser desprezado. Então o inverso da inclinação da curva medida M vs H_a dá um valor experimental para a N . Este foi o método utilizado para determinar os pontos experimentais na Fig. 2.18.

2.2.8 – Anisotropia magnética

Um fator que tem grande influência sobre a curva M vs H (ou B vs H) ou ainda na forma do loop de histerese, é a anisotropia magnética. Este termo significa que as propriedades magnéticas dependem da direção em que elas são medidas. Isto é um assunto geral e de grande interesse prático, porque a anisotropia é explorada em materiais magnéticos de importância comercial. Um conhecimento profundo da anisotropia é essencial para o entendimento destes materiais.

Há vários tipos de anisotropia:

- 1) Anisotropia cristalina, formalmente chamada de anisotropia magnetocristalina
- 2) Anisotropia de forma
- 3) Anisotropia magnetoelástica
- 4) Anisotropia induzida por
 - a) Tratamento térmico sob campo magnético
 - b) Deformação plástica
 - c) Irradiação
 - d) Nanoestruturação
- 5) Anisotropia de troca

Destes, somente a anisotropia cristalina é intrínseca ao material, todas as outras formas são extrínsecas ou induzidas. No entanto, é comum limitar o termo induzido às anisotropias listadas como sub-item do item 4. Todas as anisotropias de 1 a 5 (exceto 4c) são de importância prática, e qualquer uma pode tornar-se predominante em circunstâncias especiais. Iremos considerar somente a anisotropia cristalina e a de forma. A anisotropia induzida por nanoestruturação será tratada no capítulo de resultados.

2.2.8.1 Anisotropia em cristais cúbicos

Suponhamos que um monocristal com estrutura cúbica é cortado na forma de um disco paralelo ao plano de forma $\{110\}$. Esta amostra terá então direções $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ e $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ como diâmetros. Com medidas da curva de magnetização ao longo destes diâmetros, no plano do disco, teremos então três informações importantes sobre as direções cristalográficas, como mostrado na Fig.2.20 (a).

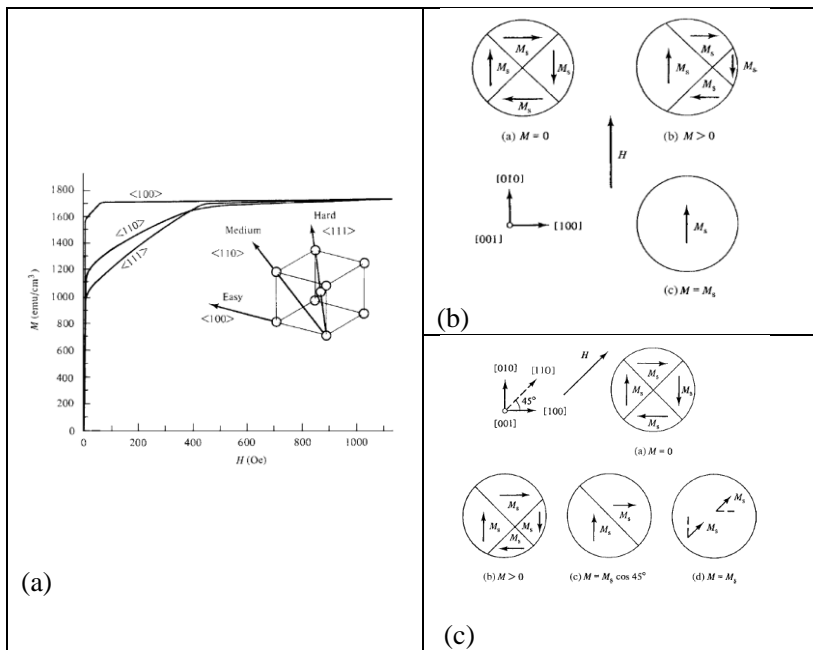


Figura 2.20: (a) curvas de magnetização para um monocristal de Fe com H aplicado em três direções cristalográficas. (b) Estrutura de domínios para um disco monocristalino de Fe com H // à direção $[010]$. (c) Estrutura de domínios para um disco monocristalino de Fe com H // à direção $[110]$.

Para o ferro essas medidas mostram que a saturação pode ser alcançada com campos muito baixos, da ordem de poucas dezenas de oersteds, na direção $\langle 100 \rangle$, que é chamado de “eixo fácil ou direção fácil” de magnetização. Isto nos diz algo sobre os domínios magnéticos do ferro no estado desmagnetizado. Uma parede de domínio separando dois domínios em um cristal pode ser movida por um pequeno campo aplicado. Se assumirmos que os domínios espontâneos no ferro desmagnetizado estão magneticamente saturados na direção $\langle 100 \rangle$, então uma possível estrutura do domínio para um disco monocristalino desmagnetizado, cortado paralelo a (001) é mostrada na Fig.2.20 (b) onde vemos quatro domínios, magnetizados paralelamente a quatro das seis possibilidades de direções fáceis, $[010]$, $[100]$, $[0\bar{1}0]$ e $[\bar{1}00]$. Na verdade, um disco cristalino de ferro de 1 cm, conteria dezenas ou centenas de domínios como na Fig. 2.20. No entanto, ainda seria verdade que todos esses domínios seriam de somente quatro tipos, Isto

é, aqueles com o vetor M_s apontando nas direções $[0\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 0]$, $[0\ \bar{1}\ 0]$ e $[\bar{1}\ 0\ 0]$. Se um campo H é agora aplicado na direção $[0\ 1\ 0]$ o domínio $[0\ 1\ 0]$ crescerá em volume devido ao mecanismo de movimento de paredes como indica a Fig. 2.20 (b). Isso acontece porque a energia potencial magnética do cristal é assim reduzida. Continuando a aplicação do campo todos os domínios fora da direção do campo tendem a desaparecer e há o favorecimento de um domínio na direção do campo e o cristal como um todo é saturado (Fig. 2.20 (b)). Isto foi feito através da aplicação de baixos campos, necessários para o movimento da parede de domínio. Os experimentos mostram que um campo baixo é suficiente para saturar o ferro na direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, concluímos então que nosso postulado sobre a estrutura de domínios está correta, e a direção de fácil magnetização do cristal é a direção dos domínios magnéticos espontâneos no estado desmagnetizado.

A Fig. 2.20 (a) mostra que campo altos da ordem de várias centenas de oersteds são necessários para saturar o ferro na direção $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Se aplicarmos o campo nesta direção, a estrutura de domínios muda como mostrado na Fig. 2.20 (c). O movimento das paredes de domínio, em um campo baixo, ocorre até que haja somente dois domínios, cada um com a mesma energia potencial. O único caminho em que a magnetização pode aumentar ainda mais é pela rotação do vetor M_s de cada domínio até ele ficar paralelo com o campo aplicado. Este processo é chamado de rotação de domínio. O domínio em si (que é formado por um grupo de átomos) não rotaciona. É o momento magnético líquido de cada átomo que gira. A rotação de domínios ocorre somente para campos razoavelmente altos, pois o campo atua contra a força de anisotropia cristalina que é bastante forte. A anisotropia cristalina pode, portanto, ser considerada como uma força que tende a manter a magnetização em certas direções cristalográficas no cristal. Quando o processo de rotação é completado a parede de domínio da Fig. 2.20 (c) desaparece e o cristal está saturado.

Devido ao fato de o campo realizar trabalho contra a força de anisotropia para fazer com que o vetor magnetização fique longe da direção fácil, deve haver energia armazenada em qualquer direção em que M_s aponta. Isto é chamado de *energia de anisotropia cristalina* E . O físico russo Akulov mostrou em 1929 que E pode ser expresso em termos de uma expansão em série dos cossenos diretores de M_s em relação aos eixos do cristal. Em um cristal cúbico a , b , c são os ângulos

de M_S com os eixos do cristal e $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ os cossenos diretores desses ângulos:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.33)$$

Onde K_0, K_1, K_2 são constantes para um material em particular e uma temperatura particular e são expressos em erg/cm^3 (cgs) ou J/m^3 (SI).

Grandes energias geralmente não são necessárias, e às vezes a constante K_2 é tão pequena que o termo que a envolve pode ser ignorado. O primeiro termo, K_0 , é independente do ângulo, e é geralmente ignorado, quando estamos interessados apenas na mudança na energia E quando o vetor M_S gira de um lado para outro.

Quando K_2 é zero a direção de fácil magnetização é determinada pelo sinal da constante K_1 . Se K_1 é positivo, então $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ e $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ é a direção fácil, porque E é um mínimo quando o M_S está nessa direção. Assim, o ferro e as ferritas cúbicas contendo cobalto têm valores positivos de K_1 . Se K_1 é negativo $E_{111} < E_{110} < E_{100}$ e $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ é a direção fácil, K_1 é negativo para o níquel e todas as ferritas cúbicas que contêm pouca ou nenhuma quantidade de cobalto.

2.2.8.2 Anisotropia em cristais hexagonais

As curvas de magnetização do cobalto, que possui uma estrutura hexagonal compacta em temperatura ambiente, são mostradas na Figura 2.21 (a). O eixo cristalino c é a direção de fácil magnetização e, dentro da precisão das medidas, todas as direções no plano basal são igualmente difíceis. Nestas circunstâncias, a energia de anisotropia E depende apenas de um único ângulo, o ângulo θ entre o vetor M_S e o eixo c , e a anisotropia pode ser descrita como uniaxial. Portanto,

$$E = K'_0 + K'_1 \cos^2\theta + K'_2 \cos^4\theta + \dots \quad (2.34)$$

Entretanto, é comum escrever a equação para E em cristais uniaxiais em potências de seno de θ . Fazendo $\cos^2(\theta) = 1 - \sin^2(\theta)$ na equação 2.34, temos:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (2.35)$$

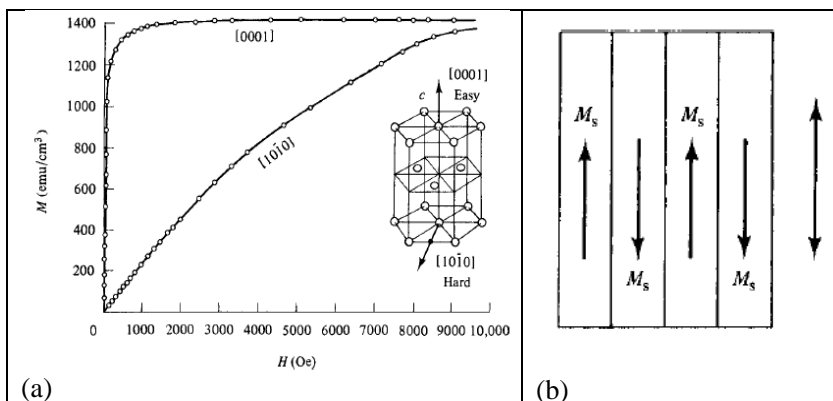


Figura 2.21: (a) Curvas de magnetização para o cobalto monocristalino nas direções de fácil e difícil magnetização, [0001] e [1010] respectivamente. (b) Estrutura de domínios para cristais uniaxiais.

Quando K_1 e K_2 são ambos positivos, a energia é mínima para $\theta = 0$, e o eixo c é um eixo de fácil magnetização. Um monocristal com um eixo fácil, onde a magnetização pode apontar para cima ou para baixo, é chamado cristal uniaxial, como mencionado acima. Sua estrutura de domínio no estado desmagnetizado é particularmente simples (Fig. 2.21 (b)). O cobalto, ferrita de bário, e outros compostos de terras raras e metais de transição se comportam desta maneira.

Quando K_1 e K_2 são ambos negativos, o mínimo valor de energia ocorre para $\theta = 90^\circ$. Isto cria um plano de fácil magnetização, que é o plano basal de um material hexagonal, estando perpendicular ao eixo c . Se K_1 e K_2 tem sinais opostos, a situação pode ser mais complicada, como indica a Figura 2.22. Quando K_1 é representado no eixo x e K_2 no eixo y , então qualquer par de valores K_1 , K_2 é representado por um ponto no plano da figura. Se K_1 é positivo e K_2 é negativo, a linha $K_2 = -K_1$ é a fronteira entre a anisotropia uniaxial e planar. Quando $K_1 = -K_2$ exatamente, há direções fáceis em ambos 0 e 90° .

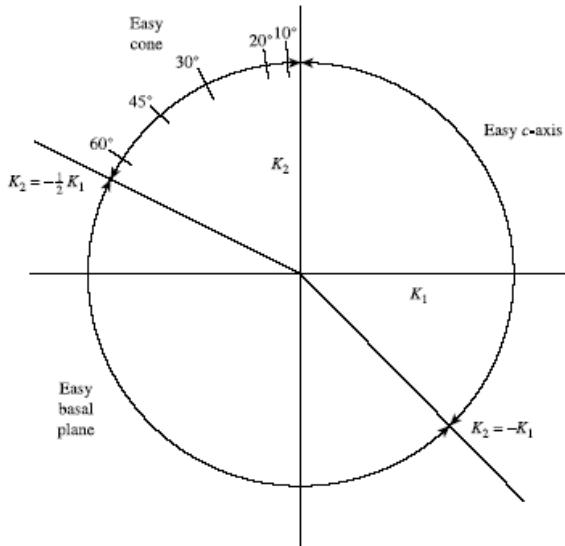


Figura 2.22: Planos e direções de fácil magnetização em cristais hexagonais para todos os possíveis valores de K_1 e K_2 .

Se K_1 é negativo e K_2 é positivo, o limite do comportamento do fácil plano é $K_2 < -\frac{K_1}{2}$. Na linha $K_2 = -\frac{K_1}{2}$ para $K_2 = \infty$ (com K_1 negativo), o mínimo valor de E está entre o ângulo de 0 e 90°, então há um cone de fácil magnetização.

2.2.9 – Origem física da anisotropia cristalina

A anisotropia cristalina é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita. O termo acoplamento significa uma espécie de interação. Então podemos falar da interação de troca entre dois spins vizinhos como um acoplamento spin-spin. Este acoplamento pode ser muito forte e age para manter os spins vizinhos paralelos ou antiparalelos um ao outro. Mas a energia de troca associada é isotrópica; ela depende somente do ângulo entre os spins adjacentes, como mostra a equação,

$$E_{ex} = -2J_{ex}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2JS_iS_j\cos\vartheta \quad (2.36)$$

e não das direções do spin em relação aos eixos da rede cristalina. O acoplamento spin-spin, portanto, não pode contribuir para a anisotropia cristalina.

O acoplamento órbita-rede também é forte. Isso decorre do fato de que os momentos magnéticos orbitais são quase que totalmente ancorados. Isto significa que as orientações das órbitas são fixas à estrutura, porque mesmo grandes campos não podem mudá-las.

Há também um acoplamento entre o spin e o movimento orbital de cada elétron. Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, a órbita deste também tende a ser reorientada. Mas a órbita é fortemente acoplada à rede e, portanto, resiste à tentativa de girar o eixo do spin. A energia necessária para girar o sistema de spins de um domínio fora da direção fácil, o que chamamos de energia de anisotropia, é apenas a energia necessária para superar o acoplamento spin-órbita. Este acoplamento é relativamente fraco, porque campos de algumas centenas de oersteds são geralmente fortes o suficiente para girar os spins. Na medida em que a "rede" é constituída por um número de núcleos atômicos organizados no espaço, cada um com sua nuvem de elétrons em órbita, podemos falar também de um acoplamento spin-rede e concluir que ele também é fraco. Estas várias relações são resumidas na Figura 2.23.

A força da anisotropia em qualquer cristal é medida pela magnitude das constantes de anisotropia K_1 , K_2 , etc. Embora não haja dúvidas de que a anisotropia cristalina é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita, os detalhes não são claros, e geralmente não é possível calcular os valores das constantes de anisotropia em um determinado material.

A magnitude da anisotropia cristalina geralmente diminui com a temperatura mais rapidamente do que a magnetização, e desaparece no ponto de Curie. Uma vez que a anisotropia contribui fortemente para o campo coercivo, este também vai à zero, juntamente com a anisotropia. A combinação entre a ausência de anisotropia e o campo coercivo com magnetização finita leva a um máximo de permeabilidade, especialmente a permeabilidade de baixo campo ou inicial. Um máximo de permeabilidade nas proximidades do ponto de Curie foi notada por Hopkinson muito antes de existir qualquer teoria para explicá-lo, e é conhecida como o efeito Hopkinson, que pode ser usado como um método simples para determinar um valor aproximado do ponto de Curie.

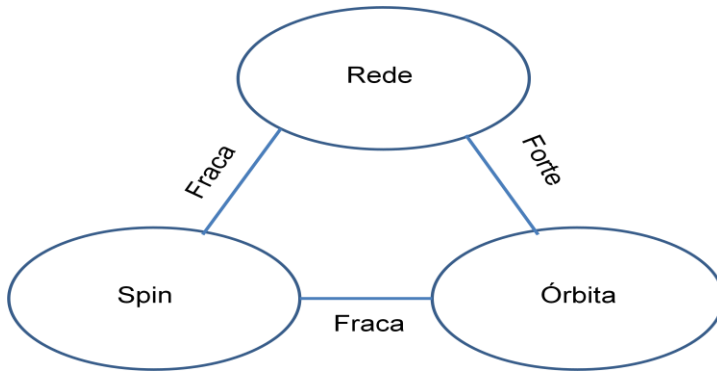


Figura 2.23: Interações spin-rede-órbita

2.2.10 – Medidas de anisotropia (a partir de curvas de magnetização)

Constantes de anisotropia podem ser determinadas a partir das curvas de magnetização de um monocristal de duas maneiras:

- 1- Ajustando uma curva de magnetização calculada com o observado.
- 2- Diretamente da medida, em um gráfico de M vs H , da área compreendida entre as curvas de magnetização para duas direções diferentes no cristal.

Vamos descrever o segundo método.

2.2.10.1- Método da área

Este método de determinação das constantes de anisotropia através da curva de magnetização é baseado diretamente na definição de energia de anisotropia E , isto é, a energia armazenada em um cristal quando ele está magnetizado até a saturação em uma direção difícil. Se podemos determinar W , o trabalho realizado sobre o cristal para levá-lo à saturação, podemos igualar E e W , e assim determinar as constantes de anisotropia.

Se W é a área entre uma curva M vs H particular e o eixo- M , então o W é igual à energia de anisotropia E armazenada em um cristal magnetizado nessa direção particular.

$$W_{100} = E_{100} = K_0$$

$$W_{110} = E_{110} = K_0 + \frac{K_1}{4}$$

$$W_{111} = E_{111} = K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27} \quad (2.37)$$

Estas equações podem ser resolvidas para as constantes de anisotropia:

$$\begin{aligned} K_0 &= W_{100} \\ K_1 &= 4(W_{110} - W_{100}) \\ K_2 &= 27(W_{111} - W_{100}) - 36(W_{110} - W_{100}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Aqui uma expressão como $(W_{110} - W_{100})$ deve ser entendida como a área compreendida entre as curvas de M vs H para as direções [110] e [100]. Como mencionado anteriormente, as curvas experimentais M vs H na direção fácil geralmente mostram uma área diferente de zero entre a curva e o eixo- M , indicando que o campo teve que superar obstáculos para movimentar as paredes de domínio. Estes obstáculos são assumidos como sendo os mesmos para qualquer direção do campo aplicado em relação aos eixos cristalinos. Portanto, as Equações 2.38, que são baseadas na área entre as curvas, determinam as constantes de anisotropia, e os valores encontrados devem ser em grande parte independentes dos efeitos de movimento das paredes de domínio.

2.2.11 – Constantes de anisotropia

Na Tabela 2.2 são mostrados os valores das constantes de anisotropia à temperatura ambiente de vários materiais magnéticos. Geralmente, a menor simetria leva à maior anisotropia e os materiais com estrutura cristalina hexagonal têm constantes de anisotropia maiores do que os materiais cúbicos.

Valores para T ambiente	$K_1(\text{erg/cm}^3)$	$K_2(\text{erg/cm}^3)$
Fe	4.8×10^5	-1.0×10^5
Co ^a	4.1×10^6	1.5×10^6
Ni	-4.5×10^4	-2.3×10^4
Ni ₈₀ Fe ₂₀	-3.0×10^3	-----
Gd ^a	1.3×10^5	-----
^a Materiais uniaxiais têm valores K_{u1} e K_{u2} , mas estão listados sob K_1 e K_2 , respectivamente. ($K_1 > 0$ implica eixo fácil).		

Tabela 2.2: Valores para as constantes de anisotropia [12].

As constantes de anisotropia quase sempre diminuem com o aumento da temperatura e tornam-se essencialmente zero antes que a

temperatura de Curie seja atingida. A partir de então não há mais direções preferenciais para a magnetização de um domínio.

2.2.12 – Materiais Policristalinos

Se os cristais (grãos) que constituem um corpo policristalino são orientados aleatoriamente no espaço, então a anisotropia média dos grãos individuais será nula e o corpo como um todo não irá apresentar nenhuma anisotropia cristalina. Se, por outro lado, os cristais têm uma orientação preferencial, também chamado de textura cristalográfica, então a amostra policristalina terá uma anisotropia determinada pela média das orientações dos cristais individuais.

Se uma amostra policristalina em forma de folha, por exemplo, tem uma orientação preferencial, um disco cortado da folha normalmente irá mostrar anisotropia magnética. Texturas nunca são perfeitamente nítidas, já que uma textura perfeita seria equivalente a um monocristal. A única maneira segura de determinar o tipo e o grau da orientação preferencial é por difração de raios X ou alguma outra técnica cristalográfica.

2.2.13 – Anisotropia de Forma

Considere uma amostra policristalina sem nenhuma orientação preferencial dos grãos e, portanto, sem nenhuma anisotropia cristalina resultante. Se sua forma for esférica, o mesmo campo aplicado a magnetizará uniformemente em qualquer direção. Mas se for não esférica, será mais fácil magnetizá-la na direção de um eixo longo do que na direção de um eixo curto. A razão para isso está contida na Seção 2.2.6, onde vimos que o campo desmagnetizante ao longo de um eixo curto é mais forte do que em um eixo longitudinal. Então, o campo aplicado ao longo de um eixo curto tem que ser mais forte para produzir o mesmo campo real dentro da amostra. Assim, a forma da amostra por si só pode ser uma fonte de anisotropia magnética.

Considere uma amostra na forma de um esferóide prolato (cilíndrico) com semi-eixo principal c e semi-eixos menores a de igual comprimento (Fig. 2.24) que seja magnetizado para um valor de M em ângulo θ com o eixo c . Então, tendo os componentes de M paralelo e perpendicular ao eixo c , temos:

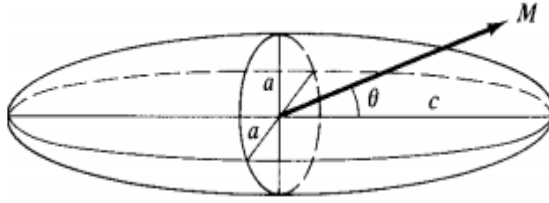


Figura 2.24: Direção da magnetização em relação ao eixo c de um esferóide prolato.

$$E_{ms} = \frac{1}{2} [(M \cos \theta)^2 N_c + (M \sin \theta)^2 N_a] \quad (2.39)$$

onde N_c e N_a são os coeficientes de desmagnetização ao longo de c e a , respectivamente. Substituindo $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$, encontramos

$$E_{ms} = \frac{1}{2} M^2 N_c + \frac{1}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta \quad (2.40)$$

Esta expressão para a energia magnetostática tem um termo dependente do ângulo exatamente da mesma forma que a energia de anisotropia uniaxial. O eixo longo da amostra desempenha o mesmo papel que o eixo fácil do cristal, e a constante de anisotropia de forma K_s é dada por:

$$K_s = \frac{1}{2} (N_a - N_c) M^2 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \quad (\text{cgs})$$

ou

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 (N_a - N_c) M^2 \frac{\text{joule}}{\text{m}^3} \quad (\text{SI}) \quad (2.41)$$

A magnetização é fácil ao longo do eixo c e igualmente difícil em qualquer eixo normal a c . Se c diminui até igualar a , a amostra torna-se esférica, $N_a = N_c$, $K_s = 0$, e a anisotropia de forma desaparece. O eixo longo do esferóide é chamado $2c$ (Fig. 2.24) para se adequar com a definição anterior de elipsóides. Não deve ser confundido com o eixo c de um cristal hexagonal.

A magnetização de um esferóide oblato (disco) é difícil ao longo do eixo curto a e igualmente fácil em qualquer eixo normal a ele, isto é, no plano do disco. Por essa razão as amostras onde são feitas medidas de anisotropia cristalina geralmente têm a forma de discos.

Como mostra a Equação 2.41, a intensidade da anisotropia de forma depende tanto da razão axial c/a da amostra, que determina $(N_a - N_c)$, quanto da magnetização M .

Para ilustrar a grandeza dos números envolvidos, usaremos $M = 1422 \text{ emu/cm}^3$ (ou $1,422 \times 10^6 \text{ A m}^2/\text{m}^3$), que é a magnetização de saturação à temperatura ambiente para o cobalto uniaxial, e usando os valores de $(N_a - N_c)$ determinados em função de c/a para os esferóides prolato e oblato por (E. C. Stoner e E. P. Wohlfarth [Phil. Trans. R. Soc, A-240 (1948) p. 599]), para calcular o valor da constante de anisotropia de forma K_s em função de c/a para um esferóide prolato de cobalto policristalino sem orientação preferencial.

A Figura 2.25 mostra os resultados. Para uma razão axial de cerca de 3.5, K_s é cerca de $45 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, que é igual ao valor da primeira constante de anisotropia cristalina K_1 do cobalto. Em outras palavras, negligenciando K_2 , podemos dizer que um esferóide prolato de cobalto saturado, com razão axial 3.5 e sem anisotropia cristalina (policristal), iria mostrar uma anisotropia uniaxial igual á de um monocristal esférico de cobalto.

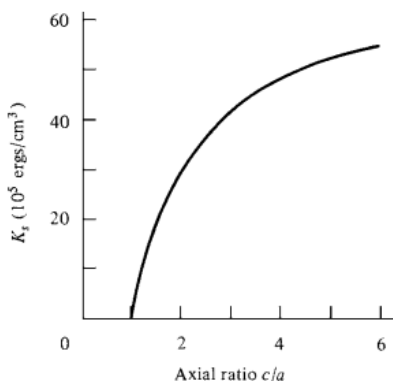


Figura 2.25: Constante de anisotropia de forma vs razão axial para um esferóide prolato. Valores numéricos calculados para o cobalto ($M_s = 1422 \text{ emu/cm}^3$).

As magnitudes da constante de anisotropia $|K|$ a temperatura ambiente são comparadas na Figura 2.26 para as anisotropias de forma e cristalina.

- 1- Agrupados na parte superior da figura estão as anisotropias da magnetocristalinas para o Fe, Ni e Co, para algumas ferritas e para YCo_5 .

- 2- Em seguida estão algumas anisotropias devido à forma, por elipsóides prolato. A anisotropia de forma não só depende da razão comprimento/diâmetro (l/d), mas também é proporcional à M_s^2 . Os valores apresentados foram calculados para o ferro ($M_s = 1714$ emu/cm³ ou $1,717 \times 10^6$ A/m).

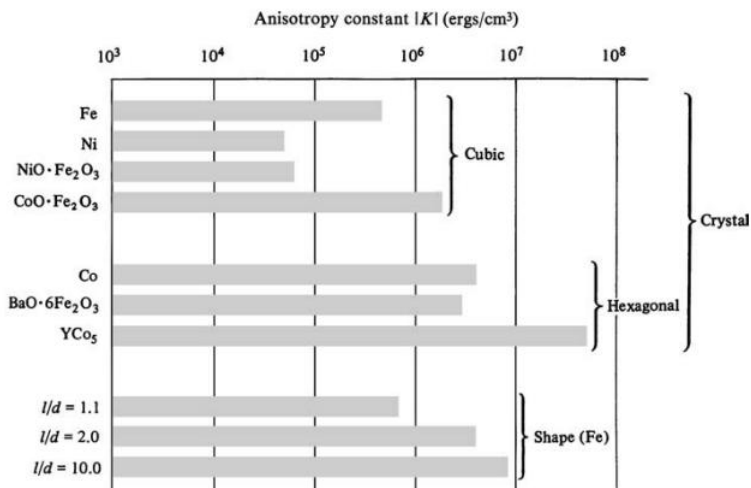
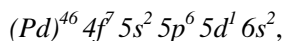


Figura 2.26 Comparação entre a intensidade de algumas constantes de anisotropias.

2.3 – ELETRODEPOSIÇÃO DE GADOLÍNIO

Até 1997, o uso da refrigeração magnética se restringiu a sistemas criogênicos, visando a obtenção de temperaturas abaixo de 4 K, com o uso de sais paramagnéticos. Em 1997, a primeira demonstração de refrigerador magnético à temperatura ambiente foi demonstrada pelo Prof. Karl Gschneider, da Iowa State University, usando Gd como material refrigerante. Estudos realizados em amostras de Gd puro mostram que este material apresenta ordenamento ferromagnético e uma transição de fase em temperatura ambiente levando a um efeito magnetocalórico grande o suficiente ($\Delta S \sim 14$ J/kg K em $\Delta H = 70$ kOe) para que se possa pensar em aplicações tecnológicas, especialmente em refrigeração.

O gadolínio é um elemento da série dos lantanídeos (terras-raras), com número atômico 64, massa atômica 157,25 g/mol e estrutura hexagonal. Sua configuração eletrônica no estado fundamental é:



possuindo a última camada $4f$ incompleta com 7 elétrons. Então, o gadolínio é um sistema que apresenta magnetismo localizado, produzido pelos momentos magnéticos efetivos associados aos elétrons da camada $4f$. Sua magnetização de saturação, $B_s = \mu_0 M$ é cerca de 7,6 Tesla a 0 K. Sua temperatura de Curie é 292 K.

A obtenção de filmes finos de gadolínio por eletrodeposição é um assunto pouco explorado na literatura. O potencial de redução das terras raras é muito negativo, o que inviabiliza a sua eletrodeposição a partir de eletrólitos aquosos. A alternativa mais difundida durante anos foi o uso de eletrólitos à base de sais fundentes (*molten salts*) [13], que operam em altas temperaturas, da ordem de centenas de graus, o que requer um sistema capaz de atuar em altas temperaturas. Os custos são elevados tornando a técnica pouco atraente. Duas alternativas surgiram recentemente: a utilização de líquidos iônicos e a utilização de solventes orgânicos na preparação do eletrólito [14-16].

Nesta linha de investigação, destacamos três trabalhos [14-16].

Liu e colaboradores [14] têm como foco a obtenção de ligas de terras raras-metal de transição por eletrodeposição. O trabalho chama a atenção para a baixa solubilidade dos cloretos e nitratos de terras raras. Propõe então a utilização dos sais *p-toluenosulfonados de terras raras* que apresentam alta solubilidade nos solventes dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO). No referido trabalho, os autores optaram por um eletrólito contendo *p-toluenosulfonado de Gd*, cloreto de cobalto e DMF como solvente. Apresentam resultados de EDS confirmando a presença de Gd e Co no filme, citando que a quantidade de gadolínio presente na liga aumenta com o aumento do potencial catódico, atingindo um valor máximo de 61 at %.

Em 2003, Zheng, Zhan e Liu publicaram uma extensão do trabalho anteriormente citado apresentando maiores detalhes na preparação das amostras bem como resultados adicionais sobre as propriedades estruturais dos eletrodepósitos [15].

Embora não seja possível obter maiores detalhes, os autores de um resumo submetido ao 216th ECS Meeting –realizado em outubro de 2009 - Vienna, Austria [16], relatam que conseguiram obter depósitos de gadolínio (aparentemente puro) utilizando como solvente dimetilsulfóxido (DMSO) ou um líquido iônico chamado (ethyl)dimethylbutylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide).

Entretanto frisam que isso só foi possível quando trabalharam em ambiente livre de H_2O . A reação de redução mais provável é $\text{Gd}^{+3} + 3e = \text{Gd}^0$ e há suspeitas de que o cátion Gd^{+3} seja complexado pelas moléculas de H_2O aumentando ainda mais o potencial de redução.

2.4 - REFERÊNCIAS

- [1] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.; “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration”, J. M.M. M. 200, p. 44 (1999).
- [2] W.F. Giauque and D.P. MacDougall. “Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ”. Phys. Rev. 43, p. 768 (1933).
- [3] G. V. Brown; “Magnetic heat pumping near room temperature”, Journal of Applied Physics 47, p. 3673 (1976).
- [4] G.V. Brown “Magnetic Stirling Cycles- a new application for magnetic materials” IEEE Trans. Magn. 13, p. 1146 (1977).
- [5] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen. “Review on research of room temperature magnetic refrigeration”. Intl. J. Refrig. 26, 622(2003).
- [6] O. Peksoy, A. Rowe. “Demagnetizing effects in active magnetic refrigerators” J. Magn. Magn. Mater. 288, 424 (2005).
- [7] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. “Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration”. J. Magn. Magn. Mater. 200, 44 (1999).
- [8] Rowe, A. Tura. “Experimental investigation of a three-material layered active magnetic regenerator” Intl. J. Refrig. 29, 1286 (2006)
- [9] Rowe, A. Tura. “Active magnetic regenerator performance enhancement using passive magnetic materials.” J. Magn. Magn. Mater. 320, 1357 (2008).
- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham. “Introduction to Magnetic Materials.” 2° Edition John Wiley (2009).
- [11] S. Yu. Dan’kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. “Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium”. Physical Review B 57 p. 3478 (1998).
- [12] R. O’Handley, “Modern Magnetic Materials: principles and applications”. A. Wiley-Interscience Publication, (1999).
- [13] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil. “Data acquisition in thermodynamic and electrochemical reduction in a Gd(III)/Gd system in LiF-CaF_2 media”. Electrochim. Acta, 53, 2650 (2008).

- [14] P. Liu, Q. Yang, Y. Tong and Y. Yang; “*Electrodeposition of Gd–Co film in organic bath*”, *Electrochimica Acta* 45, 2147(2000).
- [15] G.-P. Zheng, Y. Zhan, P. Liu. “*Preparation and characterization of nanostructured Gd-Co films*“. *J. of Alloys and Compounds* 358, p. 65 (2003).
- [16] L. M. A. Monzon, Z. Diao and J. M. D. Coey. “*Electrodeposition of Gadolinium in dimethylsulfoxide, and ethyldimethylbutylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*” Resumo submetido ao 216th ECS Meeting –realizado em outubro de 2009 - Vienna, Áustria.

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas, bem como uma breve discussão sobre os princípios físicos envolvidos em cada caso, bem como, os detalhes técnicos, quando pertinente.

3.1 - MONTAGEM DOS SUBSTRATOS

3.1.1 - Eletrodos de Silício

Os substratos provêm de lâminas de silício monocristalino (100), tipo n, de resistividade $\rho = 1$ a $7 \, \Omega \cdot \text{cm}$, disponíveis comercialmente. As lâminas são cortadas em pastilhas menores (quadrados com aproximadamente 1,1 cm de lado). Para a remoção de partículas macroscópicas e de óxido de silício superficial as pastilhas são lavadas com água destilada e deionizada, e imersas durante cerca de 15 segundos numa solução diluída de HF ($\sim 5 \, \%$ em volume), respectivamente.

O processo de montagem do eletrodo de trabalho está esquematizado na Figura 3.1. Para se garantir a formação de contato ôhmico na junção metal-semicondutor, nas costas das pastilhas, aplica-se uma liga de gálio-índio ($\text{Ga}_{70}\text{In}_{30}$) na face rugosa do silício. A face da pastilha com GaIn é posicionada em uma haste de aço inox que também recebeu a aplicação da liga de GaIn em uma pequena região, ligeiramente menor que o tamanho da pastilha.

A haste de aço inox serve como suporte rígido e permite a conexão do eletrodo de trabalho ao circuito elétrico da célula eletroquímica. Para delimitar a área eletroativa do eletrodo e garantir que toda a corrente registrada passe pelo silício, o conjunto “haste - pastilha de silício” é isolado com uma fita adesiva dupla face. Apenas a extremidade da haste de aço inox que permanece fora da solução e uma área circular (ajustável de acordo com a necessidade) da superfície da pastilha de silício não são revestidas pela fita dupla face, Figura 3.1 (c).

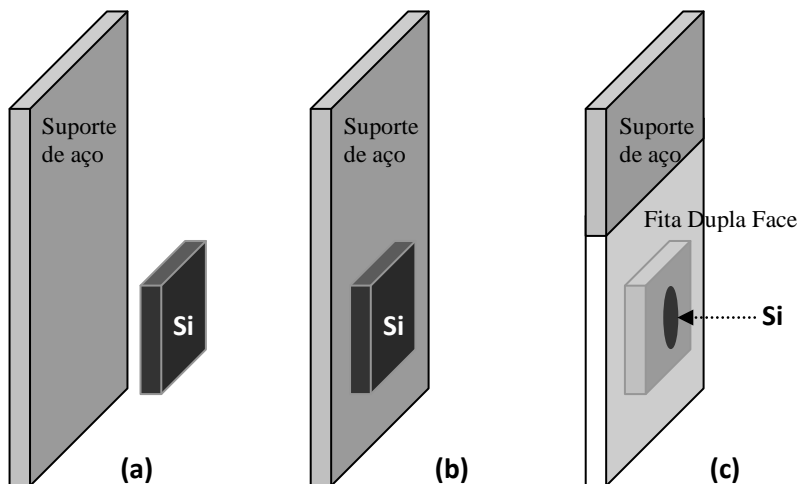


Figura 3.1: a) Pastilha de Si, com gálio-índio na face não polida, pronta para ser fixada em um suporte de aço inoxidável; (b) Si fixado no suporte de aço e; (c) o isolamento do aço e a definição da área.

Momentos antes de iniciar um experimento, retira-se a película de proteção da fita dupla-face com auxílio de uma pinça, expondo a outra face adesiva (jamais manuseada) que reveste o eletrodo de trabalho. A extremidade do eletrodo que irá entrar em contato com a solução dentro da célula eletroquímica é mergulhada numa solução de limpeza contendo ácido fluorídrico (HF) 5 % em volume. Após 15 s de imersão, retira-se o eletrodo da solução, estando sua superfície livre de óxidos e hidrogenada. Imediatamente após a limpeza, o eletrodo de trabalho deve ser introduzido na célula eletroquímica e conectado ao circuito da mesma para dar início à eletrodeposição.

Na preparação das redes porosas, a máscara reveste a face polida da pastilha de silício. A metodologia de preparação do eletrodo é basicamente a mesma. O único cuidado adicional é não permitir que a máscara entre em contato com HF no primeiro banho de limpeza. Somente a face rugosa é limpa com um cotonete embebido na solução de HF. Todo o restante do processo de montagem é idêntico ao descrito acima.

3.1.2 - Eletrodos de ITO

As lâminas de ITO foram adquiridas da Delta Technologies.Ltd. São compostas por uma camada de ITO com espessura nominal entre 150 - 200 nm sobre uma lamínula de vidro. A resistência de folha varia entre 4 - 8 Ω . Antes do uso, são cortados em pastilhas menores e passam por um rigoroso processo de limpeza, onde são previamente lavados com detergente neutro e enxaguados em água bidestilada, seguida da sonicação em água bidestilada (15 minutos), em acetona (15 minutos) e em álcool etílico (15 minutos), depois são secos em ar e em temperatura ambiente.

No próximo passo é feita a montagem do eletrodo de trabalho, onde as pastilhas de ITO previamente limpas são fixadas (pelo lado não condutor) a uma haste de alumínio (que serve de suporte para o contato elétrico com o potenciostato) com o auxílio de fita dupla face. O contato elétrico entre a camada condutora e a haste de alumínio é feita com uma trilha de tinta condutora a base de prata. A região eletroativa foi delimitada com fita dupla face em um círculo com 0,496 cm² conforme esquematizado na Figura 3.2.

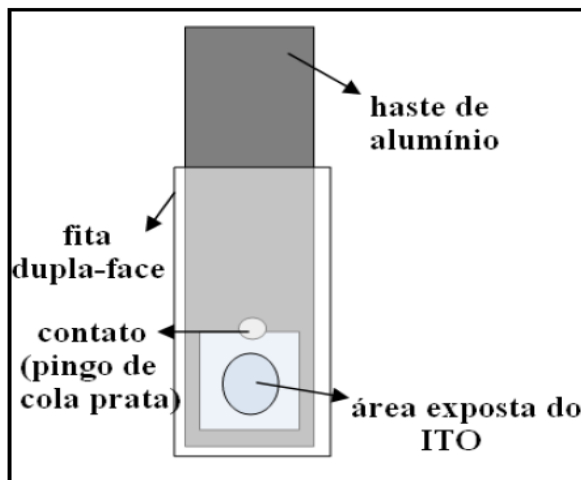


Figura 3.2: Esquema ilustrativo da montagem do eletrodo de trabalho.

Os eletrodos de ITO e Si foram utilizados como eletrodo de trabalho na célula eletroquímica (seção 3.3).

3.2 – LITOGRAFIA DE NANOESFERAS: PREPARAÇÃO DAS MÁSCARAS

A litografia por auto-ordenamento de nanoesferas (LiN) surgiu como um novo método capaz de gerar disposições periódicas em grande escala e baixo custo, gerando estruturas em duas ou três dimensões [1, 2]. Com esta técnica, o cristal resultante¹ do auto-arranjo é usado como uma máscara para a deposição subsequente de materiais diversos.

Um dos pontos chave para a preparação de cristais coloidais de boa qualidade e ordem em longo alcance, é entender os mecanismos básicos que promovem o auto-ordenamento. Denkov et al. [3, 4] exploraram de forma detalhada a influência de forças capilares como mecanismo de auto-ordenamento no processo de cristalização de uma solução coloidal de esferas monodispersas em substrato plano. Observaram que a cristalização 2-D começa quando o líquido que compõe a solução evapora deixando as partículas parcialmente imersas no solvente. A deformação da interface ar-líquido dá origem a forças capilares intensas entre as partículas. Este mecanismo de ordenamento é espontâneo baseado apenas na evaporação do solvente.

As máscaras utilizadas neste trabalho foram preparadas pela técnica de *spin-coating*, que consiste no uso de um disco giratório para promover a cristalização da solução coloidal em substrato plano, por centrifugação e evaporação. Neste caso, há outro mecanismo envolvido, a perda de massa por convecção lateral. A descrição do processo total envolve uma competição entre os dois processos, convecção lateral e evaporação [5].

O grande atrativo da LiN frente à outras técnicas é a possibilidade de nanoestruturação de grandes áreas (da ordem de cm^2) a um custo relativamente baixo, quando comparada com outras técnicas de litografia, como por exemplo, o uso da litografia por ultra violeta curto (*Deep UV*) que é capaz de nanoestruturar áreas com poucos milímetros [6].

3.2.1 – Ordenamento de monocamadas

Utilizamos cristais coloidais bidimensionais (monocamadas) para produzir redes porosas magnéticas por eletrodeposição.

¹ Termo utilizado em analogia à estrutura cristalina em sólidos

Utilizamos esferas de poliestireno (PS) com diâmetro de 470 nm que foram adquiridas da empresa MicroParticles GmbH. As esferas com diâmetro de 365 nm e 535 nm foram sintetizadas em nosso laboratório. As etapas de preparação da máscara serão descritas a seguir:

Como já citado anteriormente, utilizamos a técnica de *spin-coating*. A mesma exige que haja uma forte afinidade química entre a solução e o solvente, que garanta a retenção daquele no substrato durante o processo de rotação. Para trabalhar com soluções aquosas, é necessário que o substrato tenha caráter hidrofílico. O silício possui uma camada de óxido natural, que é hidrofílica, mas num grau insuficiente e não homogêneo. Para que se tenha uma superfície hidrofílica uniforme é necessário crescer uma camada controlada de óxido sobre o substrato, o que pode ser feito pelo processo químico descrito abaixo.

Processo de oxidação química:

1. O substrato é imerso em H₂O DD em ultra-som por 15 min.
2. Os substratos de silício ou ITO são então mergulhados em uma solução de NH₃ (25%) + H₂O₂ (40%) + H₂O DD, numa proporção de 1:1:5 por 1h a 82°C.
3. Após a etapa 2 o substrato deve ser lavado em H₂O DD. O óxido formado permanecerá em boas condições por até 1 h, se for mantido imerso em água.
4. Imediatamente antes do uso o substrato é seco com um fluxo de N₂.

Depois do processo descrito acima, o substrato é posicionado no *spin-coater*, a solução dosada sobre a área hidrofílica e então é dado início ao protocolo de rotação pré-estabelecido. A velocidade de rotação necessária para formar estritamente uma monocamada ordenada depende do diâmetro e concentração das esferas na solução coloidal. Para velocidades muito altas, obtém-se uma monocamada com regiões de substrato a mostra (buracos), já para velocidades baixas formam-se regiões de multicamadas de esferas (ilhas).

O spin-coater utilizado é um modelo da Laurell WS-400B-NPP-Lite. Pode ser programado em até 50 passos, possui faixa de rotação até 10⁴ rpm e aceleração máxima de 12240 rpm/s.

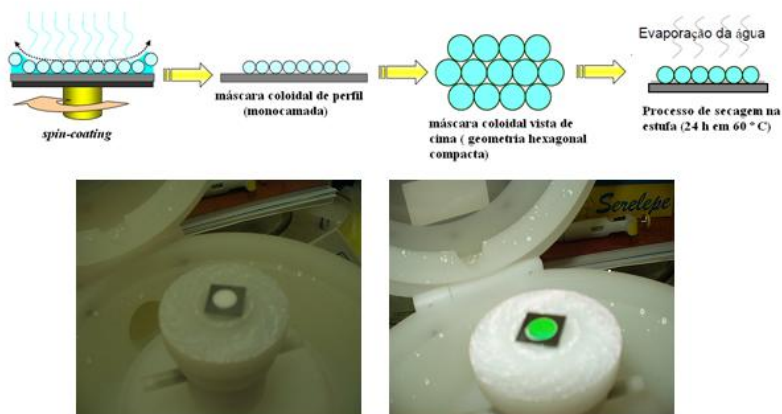


Figura 3.3: Superior – esquema representativo da formação da monocamada. Inferior – fotos mostrando antes (substrato e solução coloidal posicionadas no *spin-coating*) e o cristal coloidal formado após efetuar o protocolo determinado.

Após o ordenamento, o cristal é colocado em uma estufa a temperatura de aproximadamente 65°C por 24 horas, para secagem completa e melhor aderência da máscara ao substrato. Esses passos, associado ao controle adequado da umidade e temperatura durante o processo de *spin-coating*, garantem a fabricação de máscaras de qualidade, com alto grau de reprodutibilidade [7, 8].

3.3 – ELETRODEPOSIÇÃO

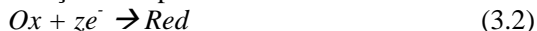
A eletrodeposição é um ramo da eletroquímica que utiliza reações de oxi-redução para o crescimento de depósitos de materiais condutores (metais, polímeros, óxidos, semicondutores), fazendo com que os íons presentes em uma solução eletrolítica sejam reduzidos ou oxidados sobre um eletrodo (substrato ou eletrodo de trabalho), produzindo assim uma camada de material depositado.

Os estudos em eletroquímica são geralmente realizados em um sistema eletroquímico, que é definido como sendo um conjunto formado por eletrodos e soluções eletrolíticas. Os processos que envolvem reações químicas através da transferência de cargas entre duas fases são tratados por semi-reações eletroquímicas, de oxidação e de redução, da seguinte maneira:

- semi-reação de oxidação da espécie *Red*:



- semi-reação de redução da espécie Ox :



O conjunto destas semi-reações forma a seguinte reação eletroquímica de oxi-redução:



onde Ox é a espécie química que será reduzida; z é o número de elétrons necessários à reação; e^- indica o elétron e Red é a espécie química já reduzida.

Uma descrição detalhada da teoria relacionada a eletrodeposição e a outras técnicas eletroquímicas pode ser encontrada, na referência [9].

3.3.1 – Montagem Experimental

O sistema eletroquímico mais utilizado é constituído de uma cuba contendo uma solução eletrolítica, um conjunto de eletrodos e um potenciostato. Nestes sistemas as reações de oxi-redução ocorrem nas interfaces sólido/líquido, devido à transferência de carga elétrica provocada pela aplicação de um potencial externo. Na Figura 3.4 é mostrado um esquema representativo de uma célula eletroquímica. Normalmente são utilizados três eletrodos, um eletrodo de trabalho (WE), onde ocorre a reação de interesse; um eletrodo de referência (RE) que é utilizado para medir a diferença de potencial entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho. E um terceiro eletrodo conhecido como contra-eletrodo (CE), utilizado para fechar o circuito de corrente.

No processo de eletrodeposição de filmes metálicos, o eletrólito é formado por sais metálicos (sulfatos ou cloretos, em geral) dos elementos a serem metalizados, dissociados em um solvente, geralmente água. Os íons livres da solução recebem elétrons no catodo (WE) e são reduzidos, vindo a se depositar na superfície do mesmo. Para completar o processo outro íon negativo é oxidado no eletrodo positivo, o ânodo (CE).

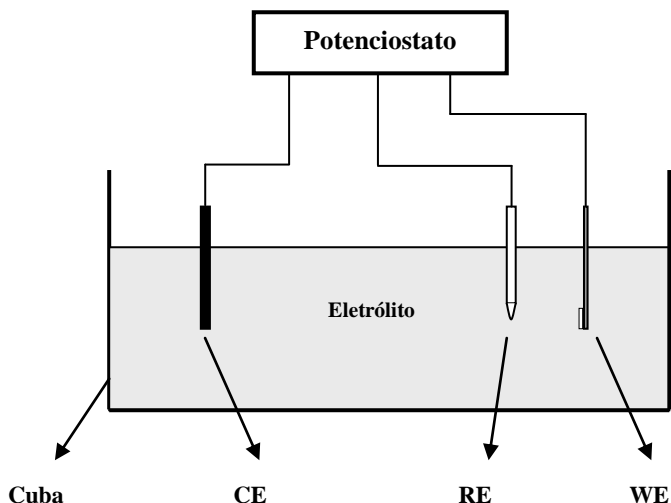


Figura 3.4: Representação de uma célula eletroquímica.

Existem três principais métodos para a eletrodeposição:

1) Método potenciostático – é o método onde a eletrodeposição ocorre pela aplicação de um potencial constante, monitora-se a evolução temporal da corrente que flui pelos eletrodos.

2) Método galvanostático – a eletrodeposição é feita mantendo-se a densidade de corrente que flui pelos eletrodos constante e desta forma pode-se acompanhar qual a é variação de potencial que é necessária para manter fixa a densidade de corrente.

3) Método pulsado – consiste na aplicação sequencial de pulsos de potencial ou corrente. Muito utilizado na fabricação de multicamadas, onde cada elemento possui potencial de deposição diferente.

A eletrodeposição é uma das poucas técnicas de preparação de amostras que fornece informações sobre o processo de crescimento da amostra. Isso se dá através do registro do transiente de corrente (ou de potencial) que, pode-se dizer, é a “certidão de nascimento” da amostra. Além disso, tem algumas vantagens frente a outras técnicas de crescimento, tais como: versatilidade, fácil implementação e manutenção, permite o controle da espessura do depósito e o crescimento de metais, ligas, multicamadas, óxidos e polímeros condutores.

Utilizamos um potenciostato da marca AUTOLAB/ECOCHEMIE modelo PGSTAT302N. Como WE foram utilizados eletrodos de Si e de ITO. Como RE foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode - SCE*)². Como CE foi utilizada uma folha de platina por ser um material inerte na faixa de potenciais utilizados.

3.3.2 – Voltametria cíclica

Quando ao eletrodo de trabalho é fornecida uma variação linear do potencial, o resultado é uma curva de corrente em função do potencial denominada voltamograma. Analisando esta curva pode-se determinar a partir de que potenciais ocorrem as reações de oxidação ou redução na superfície do eletrodo de trabalho, para o eletrólito que está sendo estudado.

Para se obter um voltamograma, a varredura de potencial inicia-se num valor E_1 , que é menos negativo que E_0 ($E_1 > E_0$), onde E_0 é o potencial de redução de Ox . Portanto, em E_1 nenhuma corrente é detectada no sistema devido à reação. Quando o potencial atinge E_0 , surge uma corrente catódica (negativa) que indica que o elemento Ox está sendo reduzido. O módulo da corrente aumenta juntamente com o módulo do potencial, uma vez que a taxa de reação aumenta exponencialmente com o sobrepotencial $\eta = E - E_0$, consumindo os íons próximos à superfície do eletrodo. O crescente consumo de Ox causa, contudo, a diminuição de sua concentração nas proximidades do eletrodo, fazendo com que a corrente que flui através da célula também diminua em módulo até que seja atingido um estado estacionário, determinado pelo transporte de novos íons da espécie Ox do interior da solução. Isto dá origem a um pico de corrente, cuja intensidade é proporcional à taxa de varredura de potencial utilizada na obtenção do voltamograma.

Quando o eletrodo de trabalho é de material diferente de *Red*, o início do processo de deposição exige um gasto de energia extra para a formação dos núcleos de crescimento (energia de nucleação). Esta energia se manifesta na primeira varredura, na forma de um laço de nucleação (Figura 3.5) onde, na varredura de ida (direção catódica) a corrente elétrica dispara para valor de potencial mais negativo do que na

² O eletrodo SCE possui potencial igual a 0,242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode-SHE*).

varredura de volta – direção anódica - quando a superfície do eletrodo de trabalho está completamente revestida pela espécie *Red*.

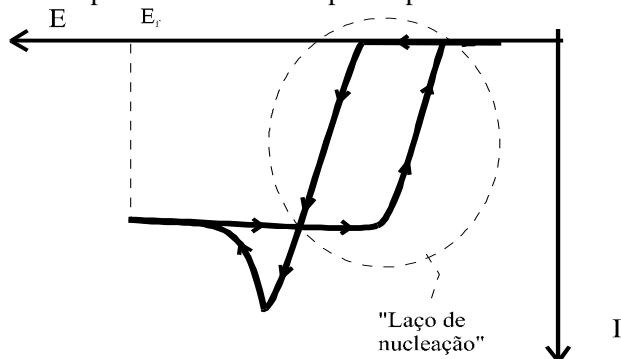


Figura 3.5: Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito heterogêneo (em destaque o “laço de nucleação”).

Varrendo-se o potencial de forma cíclica, obtém-se a chamada voltametria cíclica, que fornece informações sobre a reversibilidade das reações de oxi-redução. Neste caso, os depósitos que se formam na etapa redutiva do ciclo voltam a se dissolver, num processo de oxidação, à medida que o potencial vai se tornando mais positivo.

3.3.3 – Transientes de corrente/potencial

Durante a eletrodeposição potencioestática/galvanostática é realizado o monitoramento da corrente/potencial durante a evolução do depósito no tempo. O gráfico de $I \times t$ ou $V \times t$ é conhecido como transiente de corrente ou de potencial, respectivamente (Figura. 3.6).

O máximo de corrente observado no transiente de corrente é consequência de dois processos. De um lado, a nucleação e crescimento do depósito provoca o aumento da corrente, a partir do zero, devido ao aumento da área eletroativa. Após a coalescência dos núcleos de crescimento, a área eletroativa atinge um valor constante, assim como a corrente. Mas, concomitantemente ocorre o consumo de íons nas proximidades do eletrodo, causando uma diminuição na corrente até um valor de equilíbrio, quando as taxas de reação e de difusão iônica se igualam. Na situação de equilíbrio, e desprezando-se movimentos convectivos, a densidade de corrente atinge um valor de equilíbrio cujo módulo é dado por:

$$J = \frac{i}{A} = z F C \left(\frac{D}{t} \right) \quad (3.4)$$

onde z é o número de elétrons envolvidos no processo de redução de um íon,

F é a constante de Faraday e vale 96 485.3415 Q/mol

C é a concentração molar em mol/cm³

D é constante de difusão do íon, em cm²/s

t é a distância, a partir do eletrodo onde a concentração molar difere da concentração do volume da solução.

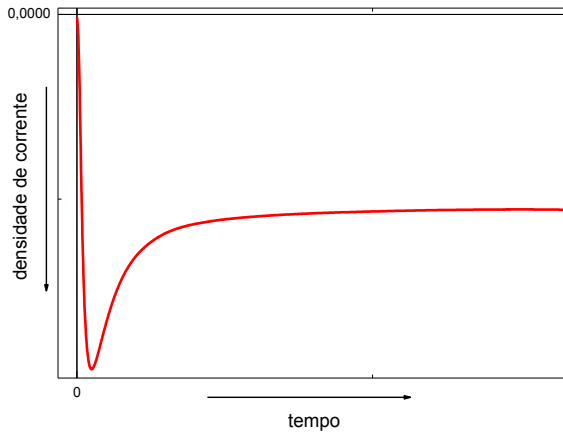


Figura 3.6: Transiente de CORRENTE, no caso de deposição potencioestática, ou transiente de POTENCIAL, no caso de deposição galvanostática.

Em eletrodeposições galvanostáticas, o pico de potencial é ocasionado pela condição imposta ao sistema de manter a densidade de corrente constante. Uma vez que no instante inicial a corrente é nula, o sistema aplica um valor alto de voltagem, buscando atingir o valor de corrente determinado pelo operador.

Através da integração do transiente de corrente em relação ao tempo obtém-se a carga total (Q) gerada durante o processo de deposição. Com o valor da carga total podemos então calcular a chamada espessura nominal do filme (h_n) através da equação (3.5).

$$h_n = \frac{Q}{nedA} \quad (3.5)$$

onde: n é o número de elétrons envolvidos no processo de redução, d a densidade do material depositado e A é a área eletroativa.

No caso do transiente de potencial a determinação da carga eletrodepositada é obtida simplesmente pela multiplicação da corrente utilizada pelo tempo de duração do processo (obtido através do transiente) e então utiliza-se a equação (3.5).

Uma preocupação sempre presente na eletrodeposição de qualquer material é a ocorrência concomitante da hidrólise da água, gerando H_2 . Parte da corrente elétrica registrada na célula eletroquímica é referente à redução de íons H^+ . Como efeito, tem-se a diminuição da eficiência no processo de eletrodeposição resultando em depósitos com espessura efetiva menor do que o previsto pela expressão (3.4).

A espessura real do filme (h_r) deve ser determinada por outra técnica experimental, por exemplo, retroespalhamento Rutherford. Sabendo então os valores: real h_r e nominal h_n da espessura, podemos determinar a eficiência do processo de deposição através da equação (3.6):

$$Efic = \frac{h_r}{h_n} * 100\%. \quad (3.6)$$

3.3.4 – EdLiN

A idéia básica da utilização da litografia de nanoesferas aliada à eletrodeposição (EDLiN), consiste na formação de uma monocamada ordenada de esferas sobre um substrato e na eletrodeposição subsequente de materiais nos interstícios entre as esferas. Após a retirada seletiva da máscara, obtém-se uma rede ordenada sobre o substrato, onde o espaçamento e o tamanho dos poros são determinados pelo tamanho das esferas utilizadas na litografia.

Muitos métodos de litografia podem ser usados para gerar nanoestruturas tipo antidot (redes porosas) ou pilares com seção transversal constante, entretanto, na litografia de nanoesferas a seção transversal é não constante, mas é modulada pela geometria esférica, em outras palavras, obtemos a nanoestruturação também na direção de crescimento. Além disso, o crescimento ocorre a partir do substrato e com um alto grau de preenchimento dos interstícios. Como consequência, o tamanho final dos poros é idêntico ao da máscara e não há variação nas dimensões do filme após a remoção do molde. Permite ainda o controle da espessura em tempo real através do controle da carga depositada e é a única técnica que fornece informações sobre o

processo de preenchimento, através do registro do transiente de corrente (potencial), podendo ainda ser aplicada em uma grande quantidade de materiais como metais [10,11,12], semicondutores [13,14] e polímeros [14,15].

Na Figura 3.7 é mostrado um esquema representativo de produção de redes porosas utilizando a litografia de nanoesferas.

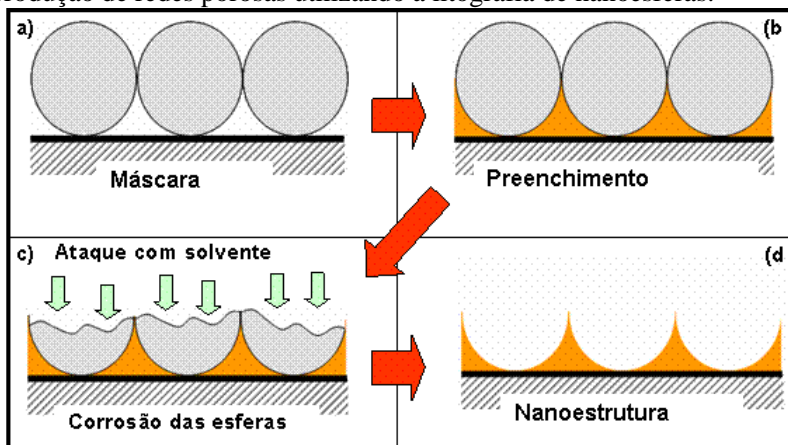


Figura 3.7: Esquema representativo da utilização da litografia de nanoesferas.

Na eletrodeposição de filmes compactos, a área eletroativa A é constante e conhecida, e a espessura nominal do depósito é facilmente determinada através da carga Q depositada. Uma das características da EDLiN, no entanto, é justamente a variação da área eletroativa em função da altura do depósito, como ilustra a Figura 3.8.

Outra consequência da variação da área eletroativa é que ela deve se refletir no transiente de corrente/potencial onde observa-se um mínimo no caso do transiente de corrente e um máximo para o transiente de potencial, oferecendo um método experimental para determinar a espessura, visto que o ponto de mínimo/máximo acontece quando a frente de crescimento atinge o equador das esferas.

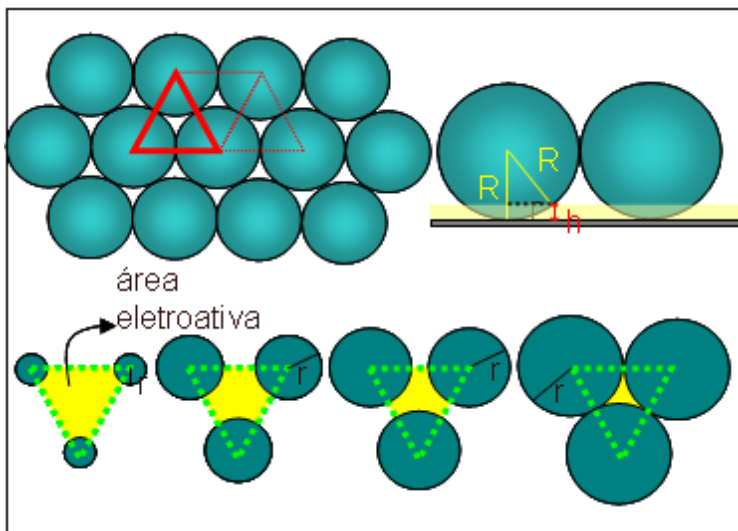


Figura 3.8: Evolução da seção reta da superfície do depósito (isto é, área eletroativa, em amarelo), à medida que a altura h do depósito aumenta.

3.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta seção serão detalhados os procedimentos de preparação das amostras utilizadas.

3.4.1 – Cobalto: filmes compactos e redes porosas

Os filmes compactos de cobalto e as redes porosas foram fabricados sobre substratos de Si. Utilizou-se o método potencioestático com potencial de deposição igual $-1,1$ V/SCE. As deposições aconteceram à temperatura ambiente e no interior de uma câmara escura.

O eletrólito é composto por 300 mM de CoSO_4 + 5 mM de CuSO_4 + 300 mM de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ dissolvidos em água destilada e deionizada. Todos os reagentes possuem grau de pureza de 99.99% ou superior.

A qualidade das amostras de Co foi avaliada através dos transientes de corrente e das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e depois foram caracterizadas por magnetometria de amostra vibrante.

3.4.2 – Ligas de NiFe: filmes compactos e redes porosas

Tanto as redes porosas de NiFe quanto os filmes compactos foram fabricados utilizando o método galvanostático. A liga foi obtida a partir de uma única solução eletrolítica contendo íons dos dois metais, sendo composta por: 0,03 M de FeSO_4 , 0,70 M de NiSO_4 , 0,02 M de NiCl_2 , 0,016 M de sacarina e 0,40 M de H_3BO_3 .

Utilizou-se uma densidade de corrente de $6,3 \text{ mA/cm}^2$ pois já havia sido determinado anteriormente [7] que, para as condições utilizadas, este valor de densidade de corrente produz filmes com composição aproximada de 80% Ni e 20% Fe. As deposições aconteceram à temperatura ambiente e no interior de uma câmara escura.

A qualidade das amostras de NiFe foi avaliada através dos transientes de potencial e das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e depois foram caracterizadas por magnetometria de amostra vibrante.

3.4.3 – Síntese do sal p-toluenossulfonato de gadolínio

Na literatura há trabalhos [17, 18] que afirmam que os sais p-toluenossulfonatos de terras raras são os que apresentam maior solubilidade em solventes orgânicos. No entanto, o sal p-toluenossulfonato de gadolínio não foi encontrado comercialmente. A alternativa foi aprender como fabricá-lo.

De acordo com Santos [19], os primeiros compostos de p-toluenossulfonatos de terras raras foram obtidos por Nakine e Giesekke (1982) a partir da reação entre o ácido p-toluenossulfônico com o óxido do terra rara em meio aquoso, na razão molar 6:1, sendo que a interação entre o íon trivalente do terra rara (TR^{3+}) e o íon p-toluenossulfonato (pTS^-) é predominantemente eletrostática.

Seguindo essa rota de preparação obtivemos o p-toluenossulfônico a partir da reação do ácido p-toluenossulfônico com o óxido de gadolínio. Esquematicamente:

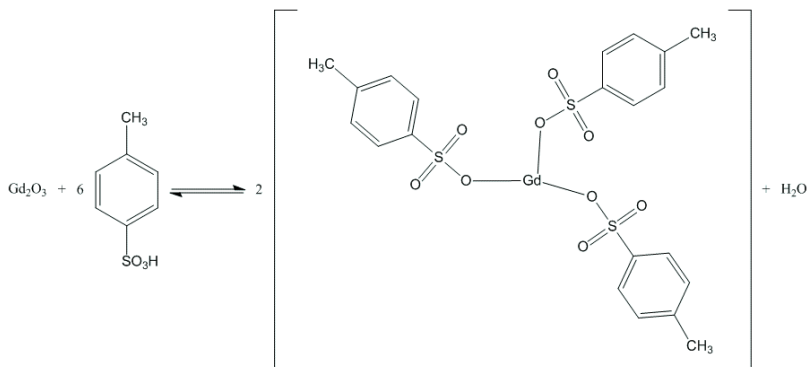
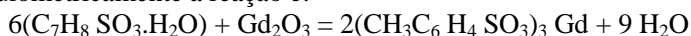


Figura 3.10: Esquema representando da interação entre o Gd^{3+} e o p-toluenosulfônico.

Estequiometricamente a reação é:



Utilizamos reagentes com alto grau de pureza obtidos da Sigma Aldrich. Como só ocorre a formação do p-toluenossulfonato de gadolínio e de água, o sal resultante não necessita passar por processos de purificação.

Os reagentes foram misturados estequiometricamente em um frasco tipo kitassato com rolha, usando água bidestilada e deionizada como solvente. Foi mantido sob agitação leve e com temperatura de aproximadamente 80°C por dois dias. Findado esse tempo, o kitassato foi acoplado a uma bomba de vácuo tipo diafragma para reduzir a pressão interna, e mantido em banho térmico ($\sim 50^\circ\text{C}$) por 7 dias para desidratar. O sal resultante é branco, muito fino e se mostrou estável nas condições ambientes, pois não deliquesce. Mesmo assim foi mantido em um dessecador para evitar a re-hidratação.

Depois de sintetizado e desidratado, o sal foi caracterizado por espectrometria de infravermelho e análise termogravimétrica.

3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise não destrutiva. Dependendo do material e do equipamento, pode-se

atingir aumento de até 900000 vezes; mas, normalmente, na análise de materiais, o aumento é da ordem de 10000 vezes. O poder de resolução é da ordem de 2 a 5 nm.

Nesta técnica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons primários. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações sobre a amostra, tais como topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição cristal resultante.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada pela medida de sua energia, técnica esta conhecida como Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (ou EDS). O espectro total de raios-X coletado é formado pela radiação característica dos elementos e pela radiação de freamento (Bremsstrahlung). Assim, é possível a obtenção de informações sobre a composição da amostra através da radiação característica. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2 % de elementos presentes na amostra.

Os detectores de raios-X são instalados na câmara do MEV, o que permite a realização de análise química da amostra em observação concomitantemente à análise morfológica³.

O equipamento utilizado para as análises de MEV/EDS foi um Philips, modelo XL 30, pertencente ao LCM, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.

³ Informações extraídas da apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, disponível no site: www.materiais.ufsc.br/lcm

3.5.2 – Difração de Raios-X (DRX)

O fenômeno de difração ocorre sempre que o comprimento de onda λ de ondas eletromagnéticas (fótons ou partículas – elétrons, prótons, etc.) é da mesma magnitude que a distância entre os centros espalhadores.

Nos materiais cristalinos, os átomos apresentam ordenamento periódico e de longo alcance e as distâncias entre os planos atômicos são da ordem do comprimento de onda dos raios-x. Em geral, medidas de difração de raios-x envolvem λ_s que variam de 0,5 a 2,5 Å.

O padrão de difração de raios-x pela matéria resulta de dois fenômenos diferentes: espalhamento de raios-x em cada átomo que compõe a rede cristalina do material e a interferência das ondas espalhadas por esses átomos.

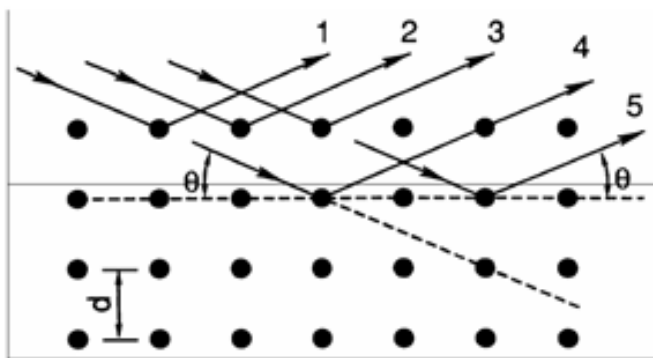


Figura 3.11: Esquema representativo do espalhamento de raios-X.

Analisando a Figura 3.11, vemos que os raios que são refletidos em planos diferentes do cristal percorrem caminhos diferentes, gerando uma diferença de fase entre os raios difratados nos diferentes planos. Esta diferença de fase poderá produzir interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento de onda do raio-x, do ângulo de incidência e do espaçamento entre os sucessivos planos de átomos do cristal. Quando a diferença de fase entre os raios refletidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), teremos interferência construtiva. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, ou seja:

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (3.6)$$

Onde n é um número inteiro (correspondente a ordem de difração), λ é o comprimento de onda do raio-x incidente, d é a distância entre os planos atômicos do cristal e θ é o ângulo entre a direção de incidência do raio-x e um plano atômico do cristal. Um estudo mais abrangente sobre a técnica de difração de raios-x e cristalografia, pode ser encontrado na referência [21].

Como cada material tem um espectro de difração, característico da sua estrutura cristalina, utilizamos a técnica de DRX para identificar a fase cristalina nas amostras de cobalto e também para determinar a natureza das alterações observadas nas amostras de ITO.

As medidas de difração de raios-x foram realizadas em condições ambientes usando um difratômetro Panalytical modelo X'Pert Pro MPD disponível no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX), junto ao Departamento de Física UFSC.

Foi utilizada radiação monocromática $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). Cada difratograma apresentado é a soma de 10 varreduras sucessivas. Tal estratégia foi adotada visando melhorar a razão sinal/ruído.

3.5.3 – Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

O objetivo principal da magnetometria é medir a magnetização intrínseca ou induzida por um campo aplicado em um material e é essencial para qualquer pesquisa sobre materiais magnéticos. Dentre os instrumentos utilizados, o magnetômetro de amostra vibrante (VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*) é um dos mais utilizados e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento quando comparada a outros métodos de medidas magnéticas.

Este instrumento mede o momento magnético da amostra e possibilita quantificar grandezas como: saturação, coercividade e campo de anisotropia; permite realizar medidas em função da temperatura e da orientação cristalográfica. A sensibilidade de um VSM é tipicamente da ordem de $10^{-6} \text{ emu} = 10^{-9} \text{ A.m}^2$ [23].

A amostra é fixada na extremidade de uma haste não magnética, a outra extremidade da haste é fixada em um dispositivo vibratório conforme ilustra a Figura 3.12.

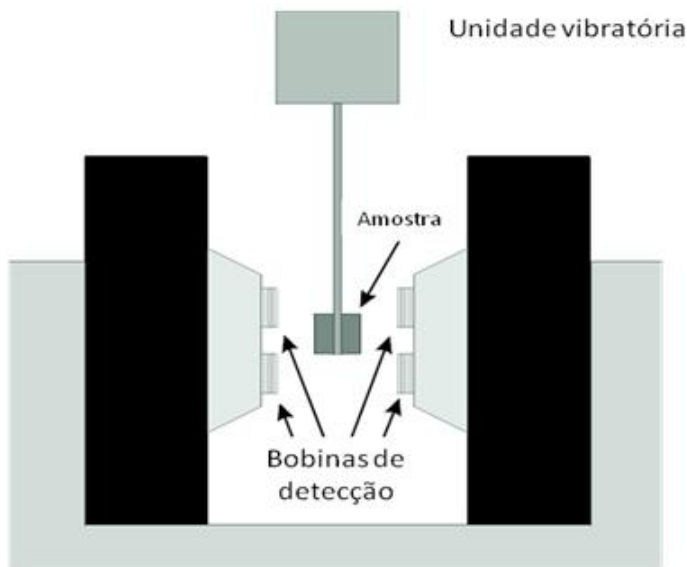


Figura 3.12: Diagrama esquemático representativo do VSM.

O princípio de funcionamento é baseado na Lei de Indução de Faraday-Lenz que relaciona a mudança de fluxo magnético em uma bobina sensora quando uma amostra magnetizada vibra em seu interior. Este campo magnético oscilante da amostra em movimento induz uma *fem* (força eletromotriz) alternada nas bobinas de detecção, cuja magnitude é proporcional ao momento magnético da amostra, geometria das bobinas de detecção e da amplitude de vibração. O sinal de *fem* alternado é então amplificado por um amplificador lock-in que é sensível apenas aos sinais da frequência de vibração imposta pelo dispositivo vibratório. A frequência de vibração é da ordem de 100 Hz e a amplitude de vibração da amostra, da ordem de 0.1 mm [22].

As bobinas podem ser projetadas para operação axial ou transversal ou nas duas situações simultaneamente. Nos modelos mais recentes, é possível fazer a detecção simultânea das componentes M_x e M_y da magnetização com o uso de dois conjuntos de bobinas sensoras. Esta configuração é chamada de magnetometria de amostra vibrante vetorial.

O VSM deve ser usado com cuidado na determinação das curvas de magnetização. Dependendo da forma da amostra e da geometria de medida, o campo de desmagnetização pode representar uma grande fração do campo aplicado e assim o campo real sentido pela amostra é incerto.

As medidas foram realizadas em condições ambientes. Para caracterizar as amostras de Co e NiFe, utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante (VVSM) vetorial - Modelo EV9 Microsense, disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais, junto ao Departamento de Física UFSC. Para calibrar o eixo de momento magnético, utiliza-se uma amostra padrão que consiste em um disco de Ni com massa de 0,771 gramas e que corresponde a um momento magnético de 4,2228 emu, lembrando no entanto que, a massa deste padrão é muito superiores à dos filmes finos utilizados neste trabalho.

3.5.4 – Espectroscopia no infravermelho (IR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior interesse para a química orgânica está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} . Entretanto, há também algum interesse nas regiões do infravermelho próximo ($14.290 - 4.000\text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($700 - 200\text{ cm}^{-1}$). Os espectros de infravermelho são apresentados em termos do número de onda (ν), cuja unidade é o cm^{-1} .

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos que permite a obtenção de informações estruturais através do simples exame do espectro.

A radiação no infravermelho em frequência menor do que $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, quando absorvida por uma molécula orgânica excita os modos de rotação molecular (Fig. 3.11). O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas apresenta uma série de linhas. Por outro lado, a radiação na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} excita os modos de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque, a cada mudança

de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem, dando lugar às bandas observadas. São estas banda de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400 cm^{-1} , que são mais utilizadas nas análises IR. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos e também da ligação e geometria entre os átomos.

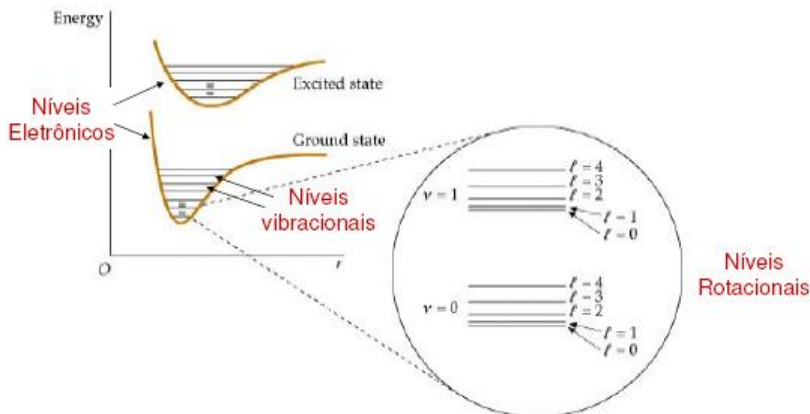


Figura 3.13: Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais para uma molécula diatômica.

As caracterizações foram realizadas na Central de Análises junto ao Departamento de Química UFSC.

3.5.5 – Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)

A análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica de análise térmica em que a variação da massa da amostra é determinada como função da temperatura. Esta técnica permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da amostra, permitindo, por exemplo, a determinação da temperatura onde começam a se decompor bem como o acompanhamento de reações de desidratação e oxidação. A TGA pode ser classificada em:

- 1 – isotérmica: onde a massa da amostra é registrada como função do tempo à temperatura constante.

2 – dinâmica: onde há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura quando esta é submetida a um aquecimento linear.

No método termogravimétrico dinâmico são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T), ou seja:

$$m = f(T) \quad (3.7)$$

Em geral, esta curva tem a forma de degraus no eixo das ordenadas e que correspondem as variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem se utilizados com finalidades quantitativas.

Na análise termogravimétrica derivada (DrTGA) a curva de TGA é derivada em função do tempo, $dm/dt = f(T)$. Desta forma, na curva obtida, os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra.

Foi utilizado o equipamento disponível na Central de Análises junto ao Departamento de Química UFSC. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de escoamento de 50 ml/min., rampa de aquecimento de 10 °C/min partindo da temperatura até e 500°C. A massa inicial utilizada foi de 12,40 miligramas.

3.3.6 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é outra importante ferramenta na análise de superfície de materiais sólidos, com resolução que pode ser da ordem de nanômetros. O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope* – AFM) consiste na varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova, com alguns micrometros de comprimento e menos de 100 Å de diâmetro, registrando a interação atômica dessa ponta com a amostra. Esta ponta de prova é fixada numa haste, denominada *cantilever*. Durante a varredura, um laser incide sobre o *cantilever*, na parte oposta à ponta e é refletido, sendo detectado por um fotodetector. A posição da ponta varia conforme o relevo da superfície em estudo, fazendo com que o *cantilever* sofra uma deflexão. A medida da deflexão do *cantilever* é feita através das variações das posições do laser sobre o fotodetector, e permite a geração da imagem topográfica da superfície da amostra, fornecendo a rugosidade da superfície.

O AFM possui três modos de funcionamento de acordo com a distância mantida entre a ponteira e a amostra no momento da varredura, são eles: modo contato, não-contato e *Tapping Mode* (Intermitente). A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

As imagens foram obtidas no modo intermitente, em um equipamento modelo Nanosurf Easyscan, pertencente ao Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA) do Departamento de Física da UFSC.

3.6 - REFERÊNCIAS

- [1] H. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein, “*Preparation and structure of 3D ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating*”. Chem. Commun. 1477, (2000)
- [2] L. Xu, “*Fabrication of Three-Dimensionally Ordered Nanostructured Materials Through Colloidal Crystal Templating*”; Tese de Doutorado, Universidade de New Orleans, (2004).
- [3] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama. “*Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates*”. Langmuir 8, 3183 (1992).
- [4] P. Kralchevsky, N. D. Denkov, “*Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*”. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6, 383 (2001).
- [5] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven. “*Spin Coating - One-Dimensional Model*”. J. Appl. Phys. 66, 5185 (1989).
- [6] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, N. Singh. “*Magnetic antidot nanostructures: effect of lattice geometry*”. Nanotechnology 17, 1629 (2006).
- [7] E. R. Spada. “*Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas*”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [8] E. R. Spada, A.S. da Rocha, E. F. Jasinski, G. M. C. Pereira, L. N. Chavero, A. B. Oliveira, A. Azevedo, M. L. Sartorelli. “*Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on Si by nanosphere lithography*”. J. Appl. Phys. 103, 114306 (2008).
- [9] M. Paunovic, “*Fundamentals of electrochemical deposition*”. A. Wiley-Interscience Publication, (1998).

- [10] P. N. Bartlett, M. A. Ghanem, I. S. El Hallag, “*Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates*”. J. Mater. Chem. 13, 2596 (2003).
- [11] J. F. G. J. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks, et. al “*Electrochemical Assembly of Ordered Macropores in Gold*”. Adv. Mater. 12, 888 (2000).
- [12] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida. ”*Construction of Stacked Opaline Films and Electrochemical Deposition of Ordered Macroporous Nickel*”. Langmuir 18, 3886, (2002).
- [13] P. V. Braun and P. Witzius, “*Electrochemically grown photonic crystals*”. Nature 402, 603 (1999).
- [14] T. Cassagneau, F. Caruso, “*Semiconducting Polymer Inverse Opals Prepared by Electropolymerization*”. Adv. Mater. 14, 34 (2002).
- [15] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida. “*Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids*”. Chem. Commun. 1613 (2000).
- [16] E. F. Jasinski. “*Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício*”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [17] P. Liu, Q. Yang, Y. Tong and Y. Yang; “*Electrodeposition of Gd–Co film in organic bath*”, Electrochimica Acta 45, 2147(2000).
- [18] G.-P. Zheng, Y. Zhan, P. Liu. “*Preparation and characterization of nanostructured Gd-Co films*”. J. of Alloys and Compounds 358, p. 65 (2003).
- [19] Arnaud Victor dos Santos. “*p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em Diferentes Atmosferas*”. Tese de Doutorado Instituto de Química – USP, SP (1998).
- [20] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (eds), Standard Potentials in Aqueous Solutions, IUPAC, Marcel Dekker, New York, (1985).
- [21] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. (1978).
- [22] B. D. Cullity, C. D. Graham. “*Introduction to Magnetic Materials*.” 2° Edition John Wiley (2009)
- [23] P. Stamenov, J. M. D. Coey. “*Vector vibrating-sample magnetometer with permanent magnet flux source*”. Journal of Applied Physics 99, p. 08D912 (2006).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos durante este trabalho. Serão discutidos e correlacionados com dados da literatura.

4.1 – CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE Co UTILIZADOS

Durante o desenvolvimento de sua tese de doutorado, Rocha [1] observou que a utilização de um eletrólito a base de sulfatos de cobre e cobalto, que era utilizado na preparação de multicamadas de Co/Cu sobre silício e gerava filmes compactos de boa qualidade, não era garantia de sucesso na obtenção de uma rede porosa de qualidade, evidenciando que o processo de crescimento através da máscara coloidal não é tão simples como parecia à primeira vista. Paralelamente, observamos que, outro eletrólito a base de sulfatos de cobre e cobalto gerava excelentes resultados quando aliado à litografia de nanoesferas [2 - 4].

O eletrólito utilizado com sucesso na preparação das redes ordenadas de cobalto é composto por 300 mM de CoSO_4 + 5 mM de CuSO_4 + 300 mM de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ e a eletrodeposição, potenciostática é realizada em -1,1 V/SCE. A presença do sulfato de cobre talvez cause estranheza uma vez que o objetivo é a obtenção de filmes de cobalto, entretanto, a presença deste se mostrou indispensável para a obtenção de uma nanoestrutura de qualidade. Na Figura 4.1 são mostradas imagens de AFM obtidas para duas redes porosas que foram fabricadas em mesmas condições sendo que na Fig. 4.1(a) o sulfato de cobre não estava presente na solução eletrolítica.

Enquanto que, para a amostra preparada em eletrólito sem a adição de cobre é difícil até distinguir a periodicidade da rede, naquela onde foi adicionado cobre na solução temos uma perfeita visão da estrutura de poros.

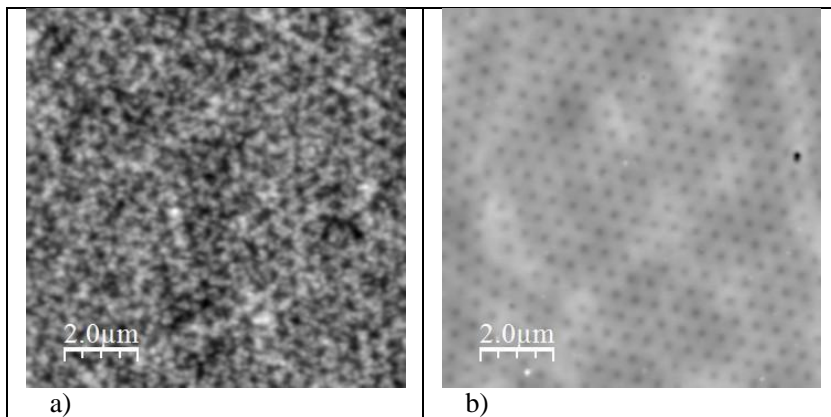


Figura 4.1: Imagens de AFM para amostras eletrodepositadas através de máscaras coloidais preparadas com esferas de 530 nm de diâmetro. A carga total depositada foi de 21 mC sendo que o banho é composto por: a) 0.3 mol/l CoSO_4 + 0.3 mol/l $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ b) 0.3 mol/l CoSO_4 + 0.3 mol/l $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ + 0.005 mol/l CuSO_4 .

A adição de citrato de sódio ao banho também não é fortuita. Como um conhecido agente complexante, ele promove a complexação dos íons, tanto de cobalto quanto de cobre. Em termos práticos, isso desloca o potencial de redução do cobre de $E_0 = -0.56 \text{ V/SCE}$ para -0.85 V/SCE . Mesmo assim, o cobre é submetido a um sobrepotencial η , quando $V_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V/SCE}$, que promove, nos instantes iniciais da eletrodeposição, uma intensa formação de núcleos de crescimento, formados basicamente de cobre, sobre o substrato de silício, sobre o qual o filme rico em Co se forma. Esse mecanismo pode ser inferido a partir da comparação dos transientes de corrente (área eletroativa = $0,496 \text{ cm}^2$) obtidos em $-1,1 \text{ V/SCE}$ dos dois eletrólitos a base de citrato e cobalto, e que se diferenciam apenas pela adição de 5 mM de cobre (gráfico no detalhe da Fig. 4.2). A subtração de uma curva pela outra, mostrada na Fig. 4.2 dá uma idéia aproximada da corrente parcial de cobre, sugerindo sua deposição preferencial nos primeiros instantes e uma queda abrupta de sua contribuição nos instantes posteriores do processo de eletrodeposição. A caracterização por EDS mostra que para filmes mais espessos que 100 nm a concentração de cobre no filme não ultrapassa 2%.

Cobalto e cobre são imiscíveis. Medidas de magnetorresistência em sistemas eletrodepositados de cobalto diluído em matriz de cobre indicam a segregação de cobalto dentro da matriz, mesmo sem

tratamento térmico [5]. Neste trabalho assumiremos uma matriz de cobalto pura. Os baixos valores de campo coercivo, que serão mostrados a seguir, indicam que a possível existência de inclusões não magnéticas (grânulos de cobre) não afetam o campo coercivo dos depósitos.

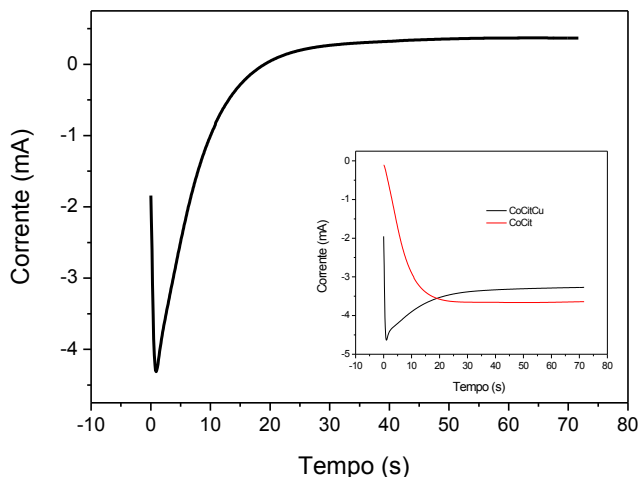


Figura 4.2: Corrente parcial de cobre. A curva foi obtida pela subtração da curva relativa à corrente de Co (obtida para o eletrólito livre de cobre) da curva obtida no eletrólito com a adição de Cu.

Estruturalmente, o cobalto existe em duas modificações polimórficas. A fase α é hexagonal compacta (*hcp*) e é termodinamicamente estável até 417°C enquanto a fase β é cúbica de face centrada (*fcc*) e é estável a temperaturas maiores que 417°C [6]. O Co obtido por eletrodeposição pode conter simultaneamente ambas as fases, dependendo dos parâmetros utilizados, como por exemplo, o pH e os aditivos utilizados [7, 8].

Na Figura 4.3 apresentamos os espectros de difração obtidos para filmes compactos de Co. Os espectros foram obtidos com radiação monocromática ($K\alpha_1$ do Cu com $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) com o feixe incidente fixo em 9° e varredura angular em 2θ entre 30° e 80° . Cada padrão apresentado é a soma de 20 varreduras sucessivas. Tal estratégia foi adotada visando melhorar a razão sinal/ruído.

Os picos de difração vão se tornando mais definidos à medida que a espessura do filme aumenta, sendo que, a partir de 150 nm

podemos definir com clareza a coexistência das duas fases estruturais: *hcp* e *fcc*. (A indexação dos picos foi baseada nos padrões do banco de dados ICDD, nos cartões 00-015-0806 (*fcc*) e 01-071-4239 (*hcp*). O valor percentual indicado refere-se à intensidade do pico em amostra pulverizada e sem textura).

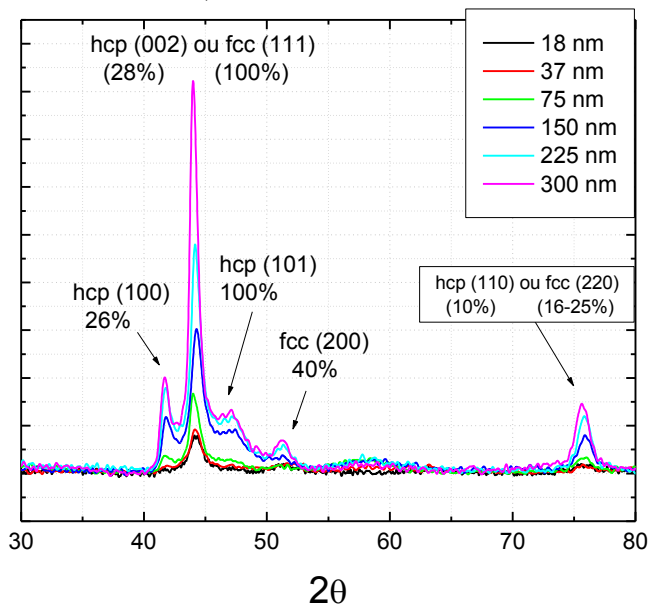


Figura 4.3: Espectros de difração de raios-X para amostras de Co em função da espessura.

Observa-se que a intensidade do pico em $2\theta = 44^\circ$ é bastante intensa quando comparada com as demais. Este pico é uma superposição das reflexões das famílias de planos (111) da rede *fcc* e da (002) da *hcp*. Entretanto as intensidades não guardam as proporções tabeladas indicando que existe uma forte textura nestas direções. Vale lembrar que (111) é a direção de fácil magnetização do cobalto *fcc* assim como a (002) o é para o *hcp*.

O cobalto é muito utilizado em aplicações magnéticas diversas. É considerado um magneto duro com valor de magnetização de saturação a 20°C de 1422 emu/cm^3 [9]. Outras grandezas são comumente utilizadas para caracterizar as amostras magnéticas, tais como o campo coercivo, a remanência e a quadratura, que a razão entre magnetização remanente e a magnetização de saturação (M_r/M_S). No entanto, ao

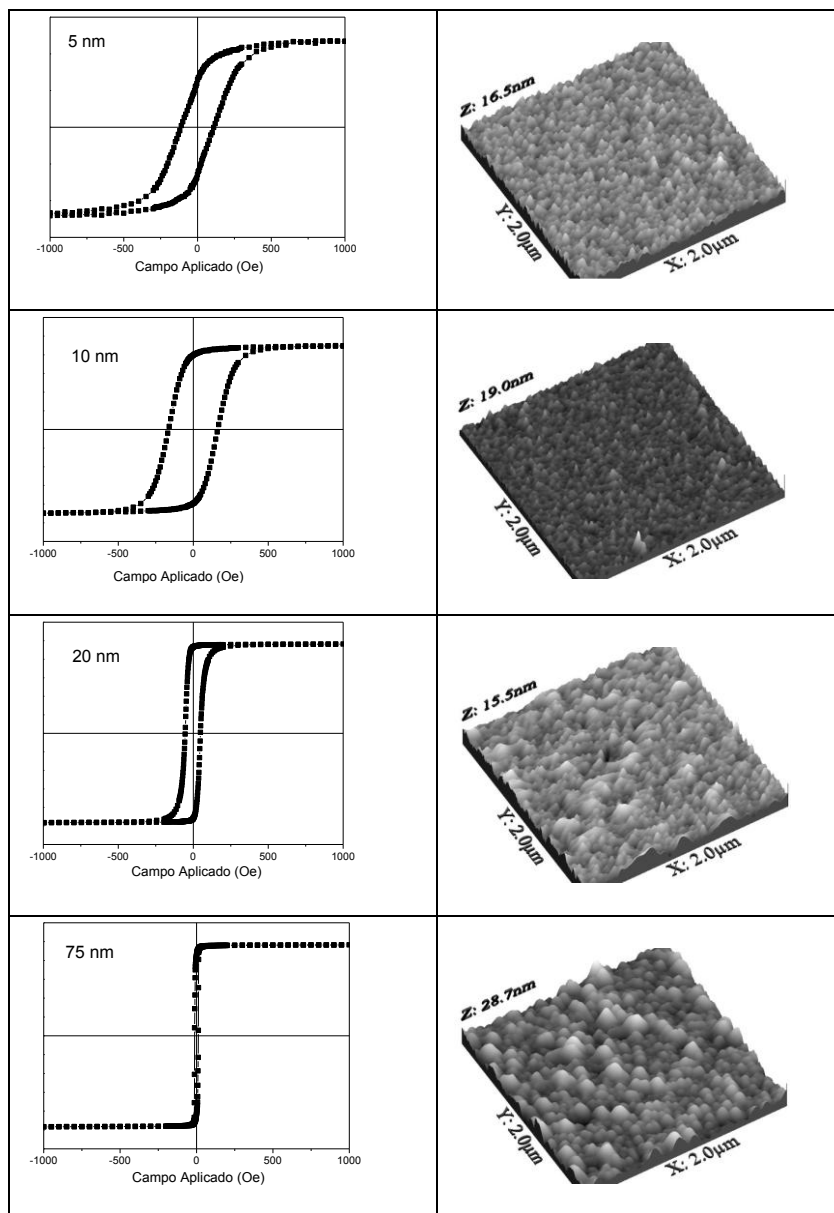


Figura 4.4: Curvas de histerese com campo aplicado no plano da amostra e a respectivas imagens de AFM para amostras de Co eletrodepositadas sobre Si.

contrário da magnetização de saturação, estas grandezas não são consideradas intrínsecas do material, sendo determinadas pelas características da amostra analisada e, geralmente extraídas da curva de histerese magnética.

Como pretendemos estudar a influência da estrutura de poros nas propriedades magnéticas dos materiais, faz-se necessário conhecer primeiramente o comportamento de amostras preparadas em condições equivalentes sem a presença da nanoestruturação.

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas de histerese magnética e as imagens topográficas obtidas por AFM (*tapping mode*) das amostras correspondentes. A escala de campo aplicado é a mesma para todos os gráficos.

A Figura 4.5 sintetiza o comportamento do campo coercivo (a), rugosidade (b), campo de anisotropia (c) e quadratura (d) observados na Figura 4.4. Observa-se na Figura 4.5 (a) que para espessuras maiores do que 25 nm o campo coercivo permanece praticamente constante em 11 Oe. Para espessuras entre 8 e 25 nm, observamos um acentuado aumento no valor do H_c atingindo um máximo de 178 Oe para um filme com 8 nm. Para espessuras menores do que 8 nm, o H_c diminui rapidamente. A Figura 4.5(b) mostra que para filmes muito finos a rugosidade superficial decresce com o aumento da espessura e atinge um mínimo para $t = 10$ nm, antes de começar a crescer novamente. Um mínimo de rugosidade pode ser interpretado como o ponto onde clusters isolados coalescem formando um filme fechado [10]. O campo de anisotropia, Fig. 4.5(c), por outro lado, apresenta valores elevados para filmes mais finos que 10 nm, sugerindo que a direção de fácil magnetização está fora do plano. Para filmes mais espessos que 10 nm o campo de anisotropia decresce bruscamente para estacionar em torno de 14 Oe em filmes mais espessos que 40 nm, indicando que, com o aumento da espessura, o plano se torna a direção de fácil magnetização. Já a quadratura das curvas de histerese, Fig. 4.5(d), cresce rapidamente até atingir 0,92 em 10 nm. Para filmes mais espessos a quadratura se mantém em valores elevados ($M_r/M_s > 0,85$).

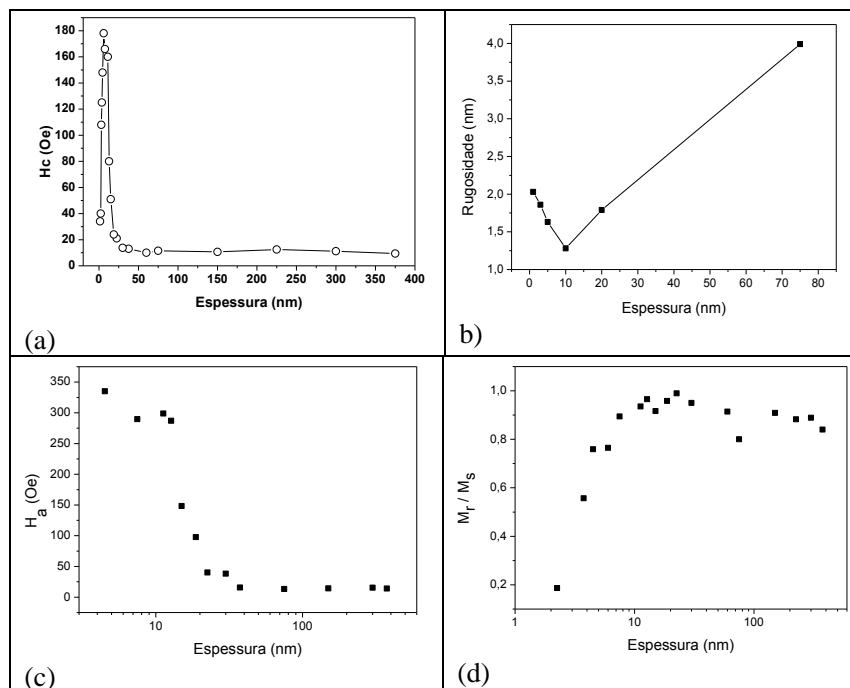


Figura 4.5: (a) Valores para o campo coercivo; (b) rugosidade; (c) campo de anisotropia H_a e (d) M_r / M_s , em função da espessura, para filmes produzidos com o banho de 0.3 mol/l CoSO_4 + 0.3 mol/l $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ + 0.005 mol/l CuSO_4 em $V = -1.1$ V/SCE.

Os parâmetros descritos acima e sua evolução com a espessura guardam uma forte coerência entre si e indicam que, nos estágios iniciais formam-se depósitos isolados de cobalto com magnetização perpendicular ao plano. Após a coalescência desses depósitos, que ocorre em torno de 10 nm, o eixo de fácil magnetização se torna planar. A baixa rugosidade garante altos valores de magnetização remanente.

A excelente qualidade dos filmes de cobalto pode ser melhor apreciada quando se comparam os valores de H_c em função da espessura com dados da literatura, conforme pode ser visto na Fig. 4.6. É fato conhecido que a rugosidade superficial afeta o campo coercivo em filmes finos. Quanto menor a rugosidade, menor o campo coercivo em baixas espessuras. Infere-se, portanto, que a rugosidade de nossos filmes é muito inferior a de filmes de cobalto eletrodepositados a partir

de outros eletrólitos [7, 10]. Na região de filmes ultra-finos a qualidade dos filmes compara-se à de filmes fabricados por evaporação térmica [11] ou epitaxia por feixe molecular, em ultra alto vácuo, sobre substratos de cobre monocristalinos [12].

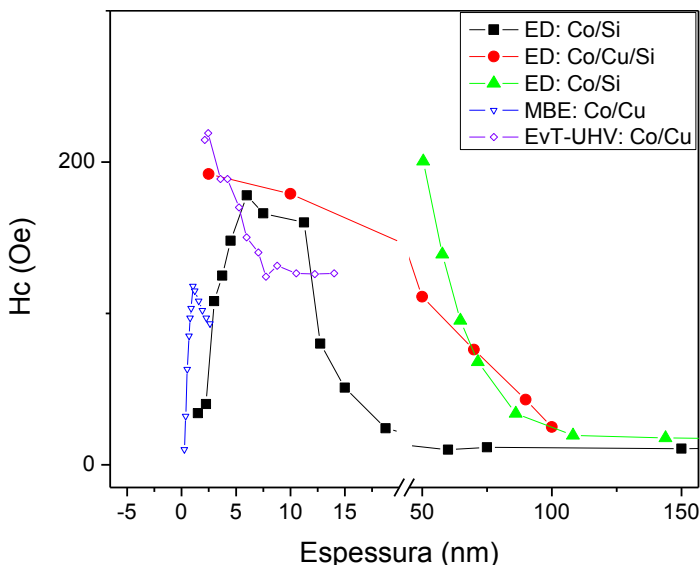


Figura 4.6: Compilação de alguns resultados encontrados na literatura acerca da magnitude e comportamento do H_c com a espessura de filmes de Co preparados por diferentes técnicas: nossos dados relativos à eletrodeposição sobre Si (curva preta), ED sobre Cu/Si [7] (curva vermelha), eletrodeposição direta sobre silício [10] (curva verde), evaporação térmica em Ultra Alto Vácuo [11] (curva roxa) e MBE [12] (curva azul).

4.1.1- Massa magnética determinada via VSM

A quantificação dos momentos magnéticos através do VSM permite uma estimativa da quantidade de massa magnética presente na amostra. A relação entre m , M e w , é dada por:

$$M = \frac{m \cdot d}{w} \quad \text{ou} \quad w = \frac{m \cdot d}{M}$$

onde M é a magnetização, m o momento magnético, d e w são a densidade e a massa do material magnético, respectivamente. Na saturação, $M = M_s$. Por outro lado, da integração da curva de deposição, obtemos o valor total de carga depositada. No entanto algumas considerações se fazem necessárias.

1. Filmes espessos serão considerados de Co puro;
2. M_s para o Co (a 300K) = 1422 emu/cm^3 ;
3. M_s é atingido em $H \sim H_a/3 \sim 2000 \text{ Oe}$;
4. $M (H > H_a/3) = M_s + \chi H$, ou seja, o aumento da magnetização a partir de 2000 Oe se dá por magnetização forçada, devido à aplicação de altos campos.

A partir dessas hipóteses é possível determinar a relação de eficiência entre a massa total eletrodepositada e a massa magnética. Sabemos que para cada íon de cobalto (ou cobre) reduzido, são necessários dois elétrons. Assim podemos determinar o número total de átomos depositados que multiplicado pela massa atômica nos fornece a massa total depositada.

$$w = \frac{Q}{2e} \cdot \text{massa atômica}$$

onde w representa a massa total depositada, e = carga do elétron (-1.6×10^{-19} Coulomb) e Q é a carga integrada da curva de deposição. Considerando que a quantidade de cobre no eletrólito é de apenas 1,67 % em relação ao cobalto, e que massa atômica destes materiais são equivalentes (massa atômica do cobre $10,054697 \times 10^{-26}$ Kg e massa atômica do cobalto $9,786087 \times 10^{-26}$ Kg) vamos assumir que toda a carga registrada tenha sido gerada pela redução do cobalto.

Na Figura 4.7 é mostrada a relação entre a massa magnética, determinada a partir das curvas M vs H e a massa total depositada.

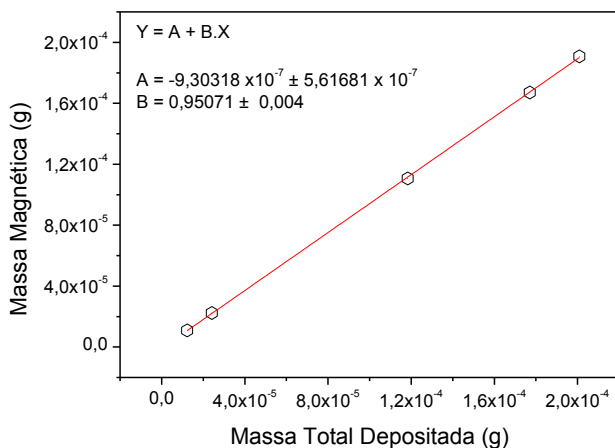


Figura 4.7: Relação entre a massa magnética e a massa total depositada. O coeficiente angular da reta ajustada fornece a eficiência do processo de eletrodeposição em termos da quantidade de massa magnética na amostra.

Este resultado mostra que, de toda a carga registrada na curva de deposição, 95 % foi convertida em depósito magnético e, nos outros 5 % então embutidas as cargas relativas ao depósito de Cu e àquela relacionada à evolução de hidrogênio.

4.2 – CARACTERÍSTICAS DAS REDES POROSAS UTILIZADAS

Quando aliamos a eletrodeposição com a litografia de nanoesferas (EdLiN) é possível, através da análise do transiente de corrente, inferências sobre a qualidade da máscara litográfica e espessura do depósito. Isso porque à medida que o depósito vai preenchendo os interstícios da máscara, a área eletroativa, ou frente de crescimento, vai sendo modulada pela geometria esférica. A variação periódica da área eletroativa do filme deve se refletir em uma variação periódica na corrente de deposição. Esse efeito já foi observado por vários autores, na eletrodeposição em substratos metálicos e usando máscaras tridimensionais [13, 14]. Em nosso caso, estamos trabalhando com máscaras bidimensionais, espera-se observar um único mínimo de corrente, no ponto em que a superfície do depósito atinge o ponto de menor área, isto é, quando o depósito atinge altura igual ao equador das esferas. Em trabalhos anteriores, mostramos as condições necessárias para que o mínimo seja observado [2, 3], ou seja, a utilização de

máscaras de boa qualidade, compostas estritamente por uma camada de esferas.

Vale ressaltar que, ao aliar a eletrodeposição com a litografia de nanoesferas, obtemos uma rota alternativa de nanoestruturação onde se destaca o baixo custo de implementação e manutenção e o alto rendimento em termos de área nanoestruturada e tempo de processamento. A título de comparação, é mostrado na Figura 4.8 imagens de duas redes porosas, sendo uma obtida por litografia de ultravioleta próximo, preparada por Wang et al. [15] e outra por EdLiN fabricada em nosso laboratório. Ambas as técnicas são equivalentes em termos de resolução, no entanto, a EdLiN permite a nanoestruturação também no sentido de crescimento do filme.

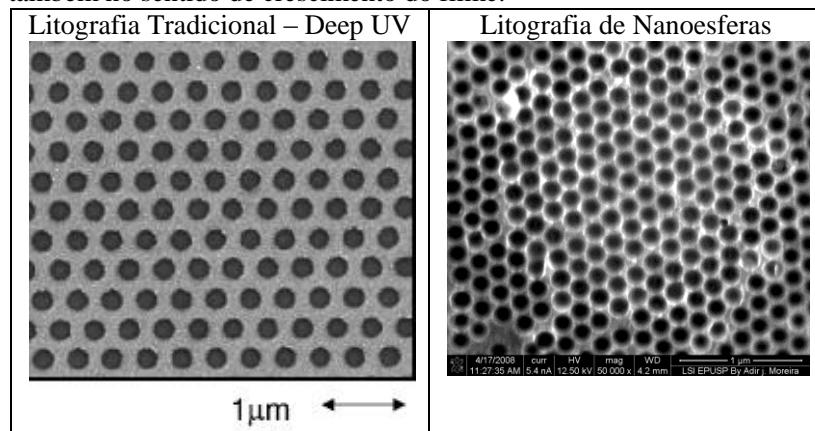


Figura 4.8: Comparação de nanoestruturas obtidas por litografia de UV próximo (extraída da referência [15]) e por EdLiN.

4.2.1 - Redes de Co

Como metodologia direta para garantir a qualidade das redes, foi feita uma curva de i vs t padrão utilizando um substrato de Si sem a adição da máscara coloidal para definirmos o patamar de saturação da corrente (Fig.4.9 curva preta). Em seguida, em um substrato acrescido da máscara, foi eletrodepositado material suficiente para que a espessura ultrapassasse o diâmetro das esferas e atingisse o patamar de saturação da corrente (Fig.4.9 curva vermelha). Quando as máscaras são de boa qualidade todas as demais curvas devem sobrepor-se a esta. A Figura 4.9 mostra as curvas de deposição obtidas para as máscaras formadas

com nanoesferas de diâmetro de 365 nm, atestando a reprodutibilidade do processo de fabricação das amostras.

Na Figura 4.10 apresentamos as imagens de microscopia eletrônica de varredura para a série de amostras cujas curvas de deposição foram mostradas na Fig 4.9. Embora a periodicidade da rede seja ditada pelo diâmetro das esferas, a relação entre o raio dos poros e a distância entre eles é determinada pela altura do depósito. Pela sequência de imagens mostradas na Fig. 4.10, ainda é possível constatar a variação da área eletroativa que dá origem à nanoestruturação também na direção normal ao plano do filme.

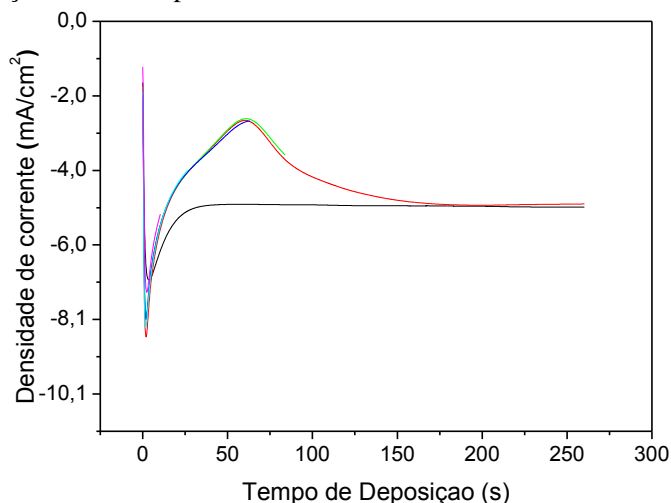
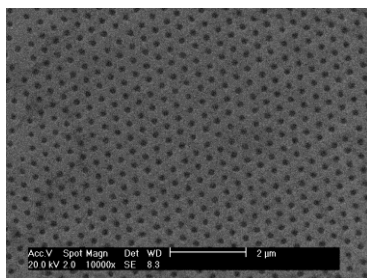
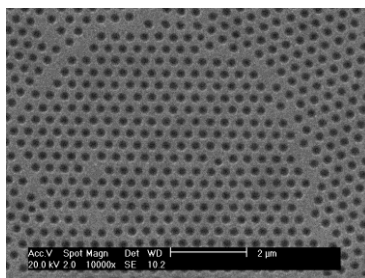


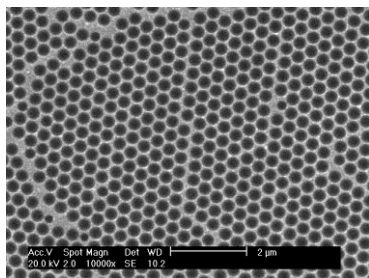
Figura 4.9: Curvas obtidas para a eletrodeposição de Co através de máscaras com diâmetro de 365 nm. O ponto de mínimo corresponde ao raio da esfera.



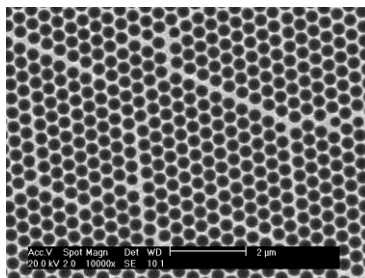
$h = 5 \%$ do diâmetro



$h = 10 \%$ do diâmetro



$h = 50 \% \text{ do diâmetro}$



$h = 75 \% \text{ do diâmetro}$

Figura 4.10: Imagens MEV para amostras de Co eletrodepositadas através de moldes preparados com nanoesferas de 365 nm sintetizadas no LabSiN.

4.2.2 - Redes de NiFe

Foi determinado em trabalhos anteriores que o método galvanostático é o que apresenta melhores resultados para a eletrodeposição de NiFe diretamente sobre Si tipo-n [2, 16].

As curvas de V vs t obtidos para a eletrodeposição de NiFe nas máscaras coloidais são mostrados na Figura 4.11. Para a compreensão destas curvas é importante lembrar que, em se tratando de deposições galvanostáticas, a variação da área eletroativa durante o crescimento do depósito força o sistema a ajustar o potencial aplicado, a fim de que o nível de corrente se mantenha constante. Assim sendo, quando o depósito atinge o equador das esferas, onde a área eletroativa é mínima, deve-se observar um máximo no potencial aplicado.

Observamos que, no tempo necessário para o depósito alcançar o raio das esferas, o potencial medido durante o crescimento do filme em um substrato de silício sem a máscara é de -1.00 V/SCE (curva preta na Fig. 4.11), enquanto que com a utilização da máscara é de -1.10 V/SCE . Podemos dizer que o potencial oscila entre esses dois valores à medida que a espessura do depósito cresce. Este fato se deve à constante variação da área eletroativa no sistema nanoestruturado uma vez que a corrente é mantida fixa em 3 mA.

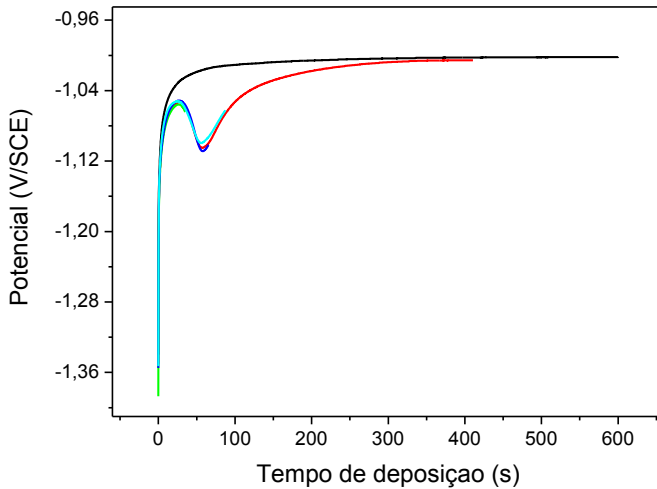


Figura 4.11: Curvas de deposição obtidas para a eletrodeposição de NiFe através de máscaras com diâmetro de 535 nm. O ponto de máximo no potencial corresponde ao raio da esfera.

Conforme mostrado na Figura 4.12, as ligas de NiFe eletrodepositadas apresentam uma dependência da composição com a densidade de corrente de deposição. A área eletroativa nestes casos é constante e vale $0,496 \text{ cm}^2$.

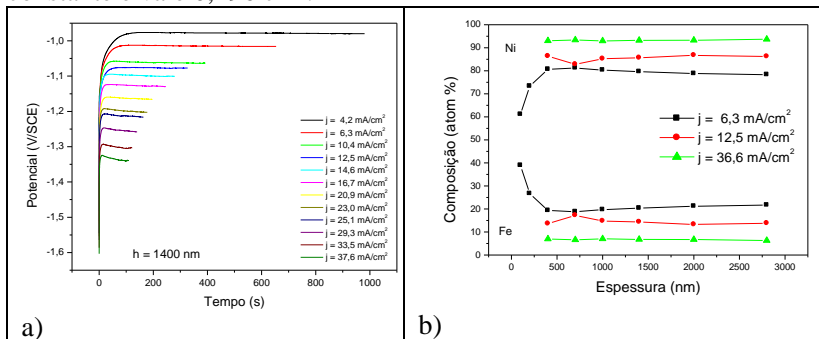


Figura 4.12: a) Comparação entre o patamar de saturação para amostras de NiFe obtidas sobre substratos de Si sem o acréscimo da máscara e com densidades de corrente de deposição entre 4,2 e $37,6 \text{ mA/cm}^2$. b) composição em função da espessura para três valores de densidade de corrente de deposição Extraída da referência [2].

No intervalo de potencial que é induzido pelo método de nanoestruturação adotado, a composição passa de 13 % de Fe na condição de máximo para 20 % na região de saturação. Ou seja, a variação da área eletroativa no sistema nanoestruturado induz um gradiente não-monotônico de concentração ao longo da espessura da amostra.

Na Figura 4.13 são mostradas as imagens de MEV das redes porosas de NiFe caracterizadas.

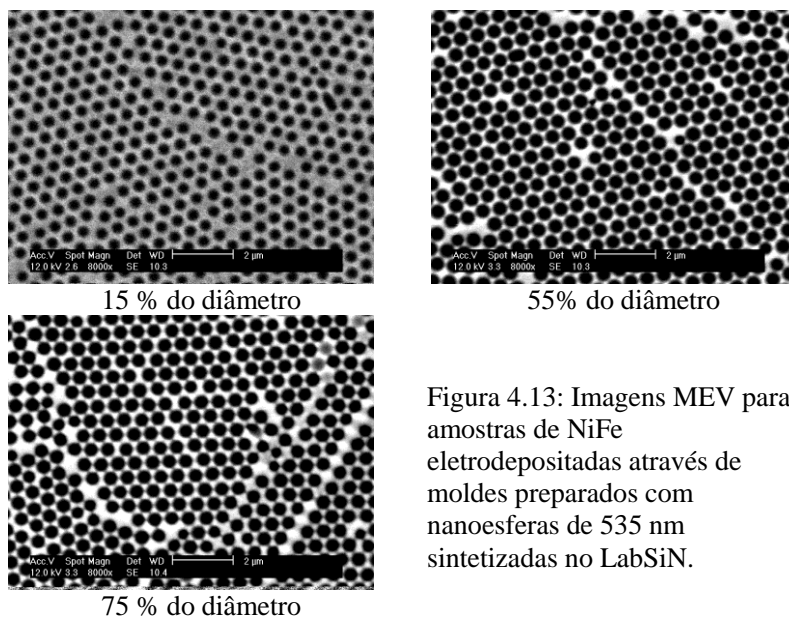


Figura 4.13: Imagens MEV para amostras de NiFe eletrodepositadas através de moldes preparados com nanoesferas de 535 nm sintetizadas no LabSiN.

Depois de preparadas, as redes porosas foram caracterizadas por VSM.

4.3 – CARACTERIZAÇÕES MAGNÉTICAS

Nesta seção vamos apresentar as caracterizações magnéticas de redes magnéticas nanoestruturadas e compará-las com filmes compactos de mesma dimensão. O objetivo é avaliar como a nanoestruturação influencia as características magnéticas extrínsecas da rede, como campo coercivo, magnetização remanente e campo de anisotropia. Vamos avaliar o grau de anisotropia presente nas redes porosas em função da espessura do depósito. Finalmente, vamos extrair dos dados experimentais valores para os fatores desmagnetizantes e compará-los com resultados recentes da literatura obtidos para diferentes sistemas.

A modificação das propriedades magnéticas extrínsecas de um material, induzida por nanoestruturação, depende certamente tanto das propriedades intrínsecas do material quanto da geometria resultante da nanoestruturação. No entanto, o peso de cada fator no resultado final é uma incógnita. Com o objetivo de obter uma compreensão qualitativa a respeito da influência de cada um desses fatores, temos à nossa disposição dois materiais tradicionais de comportamento magnético distintos: o (i) cobalto, que na rede *hcp* possui anisotropia uniaxial com $K_u = 4,1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ e $M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3$; e o (ii) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, *fcc*, com anisotropia planar muito baixa, de $-3,0 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ e $M_S = 730 \text{ emu/cm}^3$ (Tabelas 2.1 e 2.2). Embora na forma eletrodepositada ambos sejam policristalinos, sua característica magnetocristalina se reflete na susceptibilidade inicial, que é distinta: a liga de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ possui uma susceptibilidade alta em relação ao cobalto. Assim, ao comparar geometrias iguais em materiais distintos, poderemos ter uma idéia do papel desempenhado pelas características intrínsecas de cada material. Da mesma forma, temos à nossa disposição dois valores de periodicidade que podemos impor ao sistema no processo de nanoestruturação, 365 e 535 nm. Comparando redes de duas periodicidades em diferentes materiais poderemos compreender o quanto a geometria é capaz de influenciar as propriedades finais do sistema. Vale ressaltar que os efeitos desmagnetizantes no desempenho de protótipos de refrigeradores magnetocalóricos convencionais, isto é, de dimensões macroscópicas, é tema de vários trabalhos recentemente publicados [17-23].

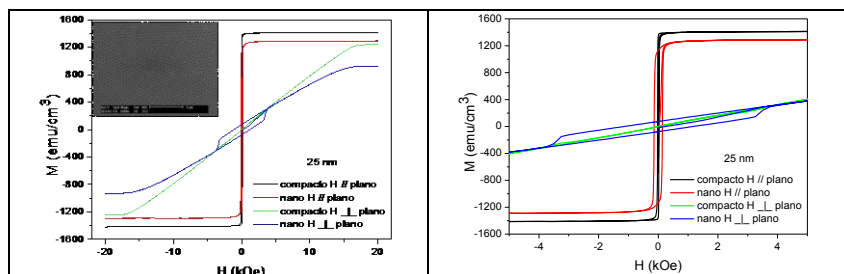
Com o conhecimento adquirido a partir desta análise espera-se poder inferir se as perdas provocadas pelos campos desmagnetizantes e laços de histerese induzidos pela nanoestruturação de uma rede de Gd

inviabilizaria ou não seu uso como regenerador magnético ativo em um dispositivo microrrefrigerador. Obviamente, a análise que realizaremos não nos isenta da caracterização da rede porosa de Gd em si. No entanto, uma circunstância prosaica nos impede de levar adiante tal empreitada no presente momento, que é o fato de ainda não dispormos de uma rede porosa de Gd, por motivos que serão descritos adiante. Ademais, mesmo que tivéssemos logrado obtê-la, as dificuldades técnicas para caracterizá-la magneticamente com o devido controle estrito de temperatura ($T < 294$ K) não seriam desprezíveis.

Vale ressaltar também que, embora as redes porosas de cobalto e de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ já tenham sido tema de uma dissertação de mestrado e de outros trabalhos [1-4, 16], a análise que apresentaremos a seguir só se tornou possível graças à recente aquisição de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), que atinge campos de 20 kOe (ou 2 Tesla). Anteriormente as mesmas redes haviam sido caracterizadas precariamente somente em termos de sua magnetorresistência em campos de até 1 Tesla [2].

4.3.1 – Redes porosas de Co

Na Figura 4.14 são mostradas as curvas de histerese de amostras de Co. Em cada gráfico são apresentadas as curvas obtidas para amostras compactas e nanoestruturadas de mesmo volume, com o campo aplicado no plano da amostra e perpendicular a ele. A nanoestruturação foi realizada com máscaras de microesferas de 535 nm de diâmetro. Na coluna a direita é mostrada uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra nanoestruturada.



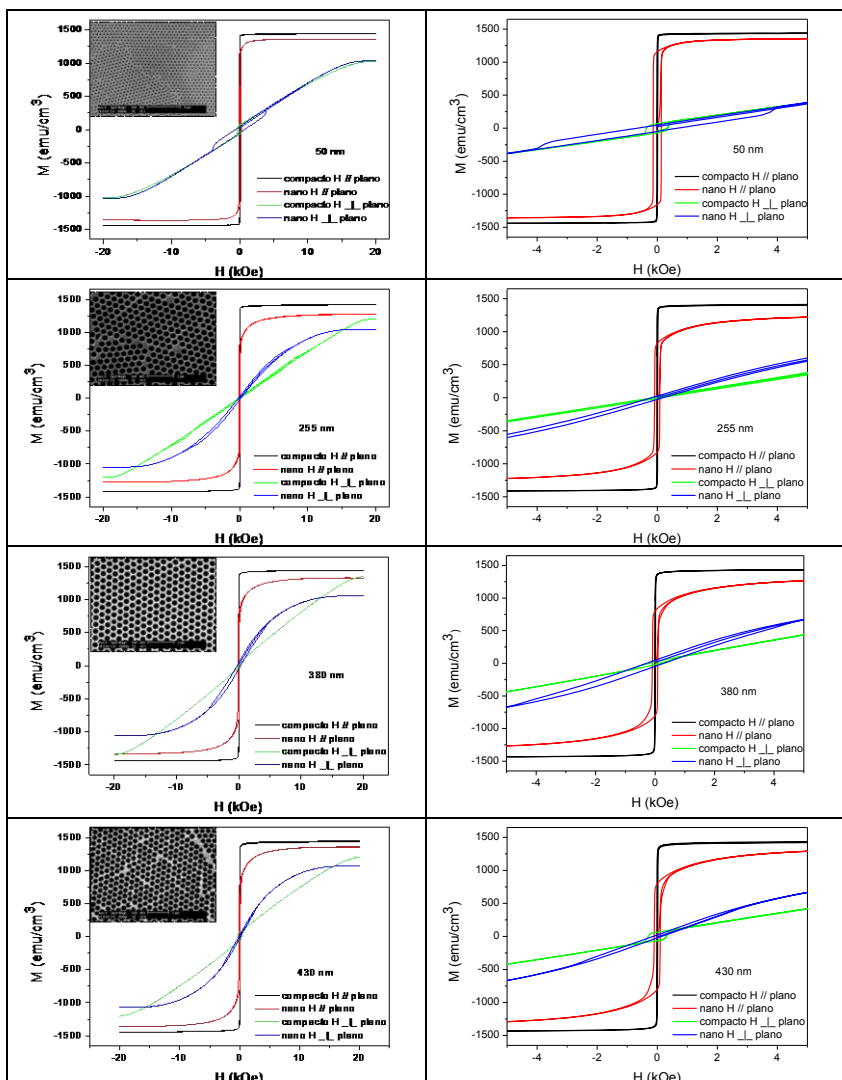


Figura 4.14: (Coluna esquerda): curvas de histerese obtidas para amostras de Co com mesmo volume macroscópico nas versões compactas e nanoestruturadas, no detalhe: imagem MEV das respectivas nanoestruturas, fabricadas com esferas de diâmetro 535 nm. (Coluna direita) respectivas ampliações na região de campo entre -5 e 5 kOe.

Os resultados referentes a redes porosas de cobalto de 365 nm e redes porosas de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ de 535 nm apresentam comportamentos semelhantes. Para não ficar maçante, limitaremos a extrair das curvas de histerese os parâmetros relevantes para exibí-los, de forma comparativa, com os dados de Co 535 nm.

Analisando as informações da Fig.4.14 temos que:

- 1) Quando se comparam os valores de magnetização obtidos a 2 Tesla de um mesmo filme (compacto ou poroso), nas configurações paralela e perpendicular (doravante chamados de M^{\parallel} e M^{\perp}), observa-se que $M^{\perp} < M^{\parallel}$. Esse fato provavelmente se deve ao forte campo desmagnetizante que existe na direção perpendicular ao plano, que impede a orientação de uma fração dos spins para fora do plano. A Fig. 4.15 apresenta o quadro geral desse fenômeno, ao mostrar a fração de spins f que não reagem ao campo perpendicular, $f = 1 - (M^{\perp} / M^{\parallel})$, em função da espessura relativa das redes porosas h/D .

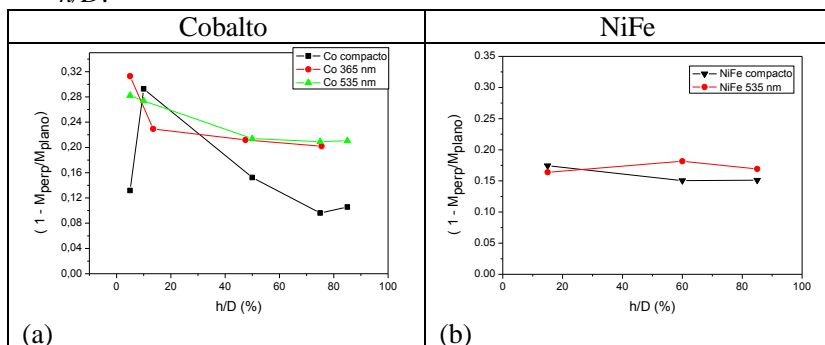


Figura 4.15: Fração de spin que não reagem ao campo quando este é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra para o Co (a) e NiFe (b).

À exceção do filme mais fino de cobalto compacto (25 nm), observa-se em todos os filmes de cobalto (Fig. 4.15 (a)) uma queda gradual da fração f à medida que o filme se torna mais espesso. A queda é mais acentuada para o filme compacto, que alcança uma fração de 10% nos filmes mais espessos, ao passo que os filmes nanoestruturados retêm uma fração de 20% em filmes de mesma espessura. Isso é compreensível, uma vez que nos filmes nanoestruturados as regiões circulares que circundam os poros têm espessuras muito finas e submetidas, portanto, a intensos campos desmagnetizantes. Os filmes de

$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, por outro lado, exibem uma fração aproximadamente constante de spins no plano, que se situa em torno de 16%. O fato da fração não variar em função da espessura pode estar relacionado com a qualidade dos filmes, que é inferior à dos filmes de cobalto. Em termos do desempenho de um dispositivo magnetocalórico, a fração f é deletéria, pois não contribuirá para a variação da entropia, uma vez que não responde ao campo aplicado.

- 2) Ao comparar as curvas de magnetização perpendicular para filmes compactos e nanoestruturados de mesma espessura (Fig.4.14, curvas verdes e azuis, respectivamente) observamos que para filmes mais finos que 50 nm os compactos são mais fáceis de magnetizar. No entanto, para filmes mais espessos que 50 nm a situação se inverte. A mesma observação pode ser apreciada de forma quantitativa se considerarmos a área compreendida entre as curvas de magnetização no plano e fora dele para uma mesma amostra. Conforme descrito no Capítulo 2, a área entre as curvas fornece a energia de anisotropia. No caso dos filmes compactos de cobalto (policristalino) a anisotropia é puramente de forma. No caso dos filmes porosos, superpõe-se a essa a anisotropia induzida pela nanoestruturação (que também é de forma, mas que vamos tratar de forma separada). A Fig. 4.16 apresenta a energia de anisotropia para os vários filmes, em função da espessura.

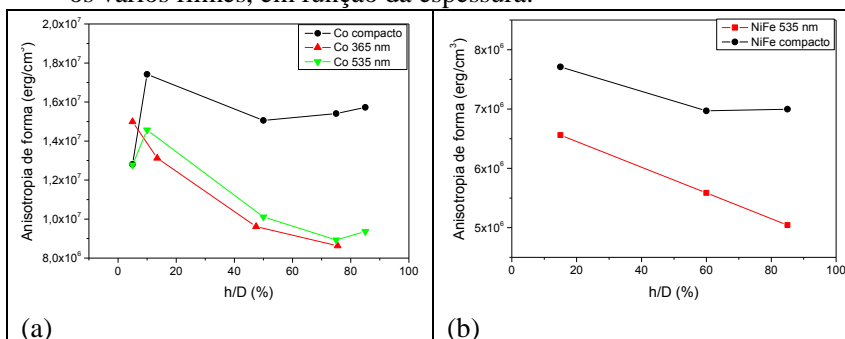


Figura 4.16: Energia de anisotropia de forma determinada a partir da diferença de área nas curvas medidas com campo aplicado paralelamente ou perpendicularmente ao plano das amostras. (a) Co e (b) NiFe.

A alta energia de anisotropia dos filmes compactos de cobalto, em torno de $1,6 \times 10^7$, se deve à dificuldade de magnetizar um filme

fino na direção perpendicular ao plano. Nota-se que os filmes nanoestruturados apresentam energias de anisotropia muito semelhantes entre si e bem menores que a do filme compacto. Exceção feita ao filme mais fino, que possui energia de anisotropia igual à de um filme compacto de mesma espessura. Além disso, a energia de anisotropia dos filmes porosos diminui com o aumento da espessura. Em outras palavras, a nanoestruturação facilita a magnetização dos filmes na direção perpendicular. No sistema $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ observa-se o mesmo comportamento, embora os valores de energia envolvidos sejam bem menores, o que está relacionado com o fato da energia de forma depender do momento magnético da amostra que, no $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ corresponde à metade do valor do momento do Co. Em valores numéricos, a nanoestruturação do cobalto acarreta uma queda de até 40% na energia necessária para magnetizar o filme na direção perpendicular.

- 3) Retornando à Fig. 4.14 observa-se que os filmes porosos, quando magnetizados na direção perpendicular (curvas azuis) apresentam um pequeno laço de histerese que corresponde a uma fração g de spins que retém a orientação perpendicular após a retirada do campo ($g \equiv M_r / M_s$). Do ponto de vista de um dispositivo magnetocalórico tal fração não contribui para o processo de resfriamento. A Fig. 4.17 apresenta a fração g medida nos vários filmes em função da espessura. Observa-se que essa fração se torna desprezível à medida que o filme poroso se torna mais espesso.

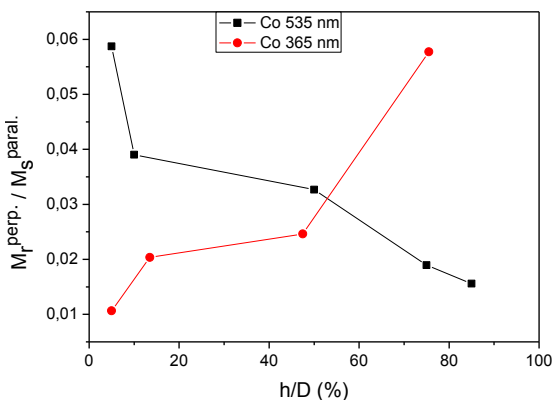


Figura 4.17: Fração de spins que retém orientação perpendicular. (Curva preta) filmes nanoestruturados de Co com diâmetro de 535 nm e, (curva vermelha) filmes nanoestruturados de Co com diâmetro de 365 nm.

Na Fig. 4.18 apresentamos uma ampliação das curvas de histerese medidas no plano. Para efeito de comparação, as mesmas foram normalizadas por M_I . Há que se pensar que no limite de filmes porosos espessos, a magnetização na direção perpendicular deve se aproximar do comportamento observado no processo de magnetização planar. Sob a ótica do efeito magnetocalórico a presença de histerese representa um tipo de perda, que deve ser quantificada e minimizada, na medida do possível.

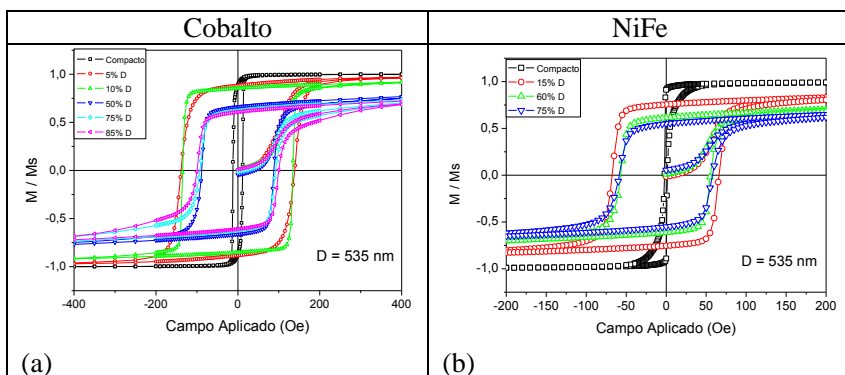


Figura 4.18: Curvas de histerese medidas no plano para filmes de (a) Co e (b) NiFe. Também são mostradas as curvas obtidas para os filmes compactos dos respectivos materiais (curvas pretas).

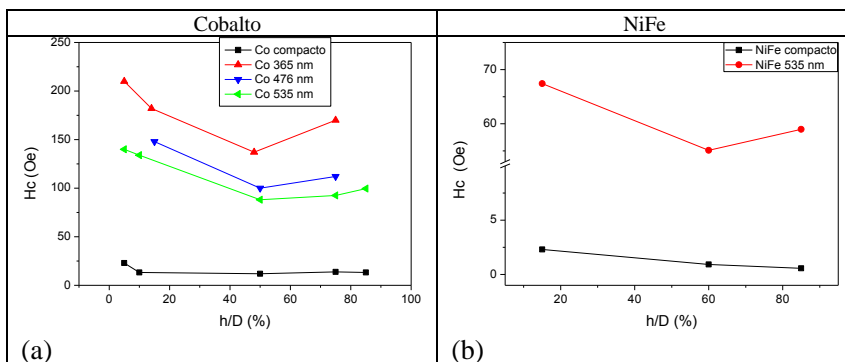


Figura 4.19: Campo coercivo para as amostras nanoestruturadas e compactas em função de h/D . (a) Co e (b) NiFe.

Em termos de comportamento magnético, as amostras se agrupam em duas famílias. Filmes de espessura h/D de até cerca de 15% apresentam valores altos de H_c e M_r/M_s . Para filmes de espessura igual ou superior a 50% do diâmetro o campo coercivo e remanência diminuem significativamente. A Fig. 4.19 sumariza os resultados de campo coercivo. Observa-se primeiramente que a nanoestruturação provoca um aumento expressivo do campo coercivo. Nas redes porosas o campo coercivo apresenta um mínimo para $h/D = 50\%$. Além disso, diminui sensivelmente com o aumento da periodicidade da rede. Podemos supor que as regiões entre os poros, sendo maiores nas redes de maior periodicidade, propiciam a nucleação de domínios magnéticos reversos que desencadeiam a reversão da magnetização em campos mais baixos.

Por outro lado, a remanência (Fig. 4.20) também cai com o aumento da espessura e com o aumento da periodicidade da rede, o que também se explica pelo mecanismo de nucleação de domínios reversos.

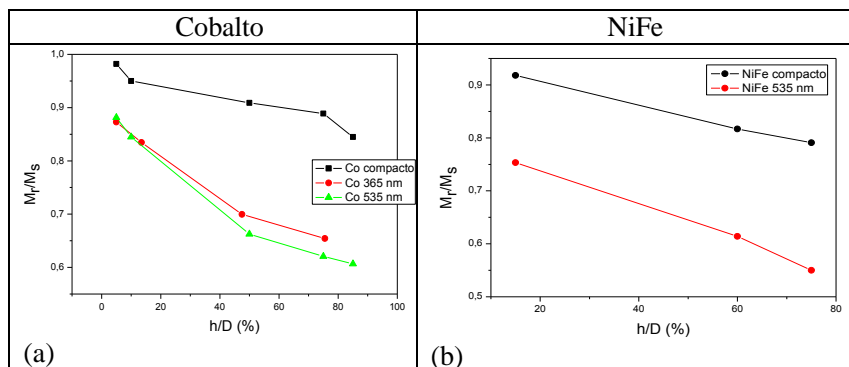


Figura 4.20: Comportamento da remanência observado para os filmes de (a) Co e (b) NiFe.

Os resultados de H_c e M_r indicam que filmes de maior porosidade devem apresentar menores perdas histeréticas, sendo, portanto, mais adequados para a construção de um microrefrigerador magnetocalórico.

4.3.2 – Determinação do fator desmagnetizante.

As amostras analisadas são equivalentes a discos onde $d \gg h$. Determinamos os valores de N'' (fator desmagnetizante no plano) através da susceptibilidade inicial das curvas virgens de magnetização

em função do campo H , aplicado no plano da amostra. Para determinar N^\perp (fator desmagnetizante fora do plano) consideramos que o campo interno necessário à saturação da amostra, H_{si} , é isotrópico. A relação entre o campo externo aplicado e o campo interno sentido pelo material dependem do fator desmagnetizante de acordo com a relação 2.30. Dessa forma, temos as seguintes relações entre o campo de anisotropia medido H_s (campo necessário para saturar a magnetização) e o campo H_{si} , para magnetizações realizadas no plano da amostra e fora dele:

$$H // \rightarrow H_s'' = H_{si}'' + N'' M_s''$$

$$H \perp \rightarrow H_s^\perp = H_{si}^\perp + N^\perp M_s^\perp$$

Como assumimos H_{si} isotrópico, a diferença entre as relações nos fornece:

$$H_s'' - H_s^\perp = N'' M_s'' - N^\perp M_s^\perp$$

O fator N'' foi determinado através das curvas iniciais enquanto os valores de H_s e M_s são obtidos diretamente das curvas M vs H , restando apenas N_z como incógnita. Na Figura 4.21 são mostrados os resultados para os fatores desmagnetizantes N'' e N^\perp . Os valores foram divididos por 4π para facilitar a comparação com dados da literatura.

Como era esperado, N'' é muito menor nas amostras compactas, devido obviamente à ausência de pólos magnéticos no interior de um disco regular. A nanoestruturação acarreta uma alta densidade de pólos por toda a superfície que provoca um aumento considerável de N'' para as amostras porosas. Por outro lado, N^\perp nas amostras porosas se torna muito menor que nas amostras compactas. Notamos também uma tendência de queda no valor de N^\perp para as amostras nanoestruturadas à medida que a razão h/D aumenta. Para amostras com $h/D = 85\%$ o fator desmagnetizante $N^\perp/4\pi = 0,25$ nas redes de 535 nm. Ou seja, o campo interno sentido pelo material corresponde a 75% do campo aplicado.

As amostras nanoestruturadas de Co com $D = 365$ nm apresentam uma grande variação nos valores para o fator desmagnetizante. Vale lembrar que a fração g de spins que retém a magnetização perpendicular na ausência de campo aumenta com a espessura na rede de menor periodicidade e isso pode contribuir para o maior valor de N_{\perp}^{\perp} .

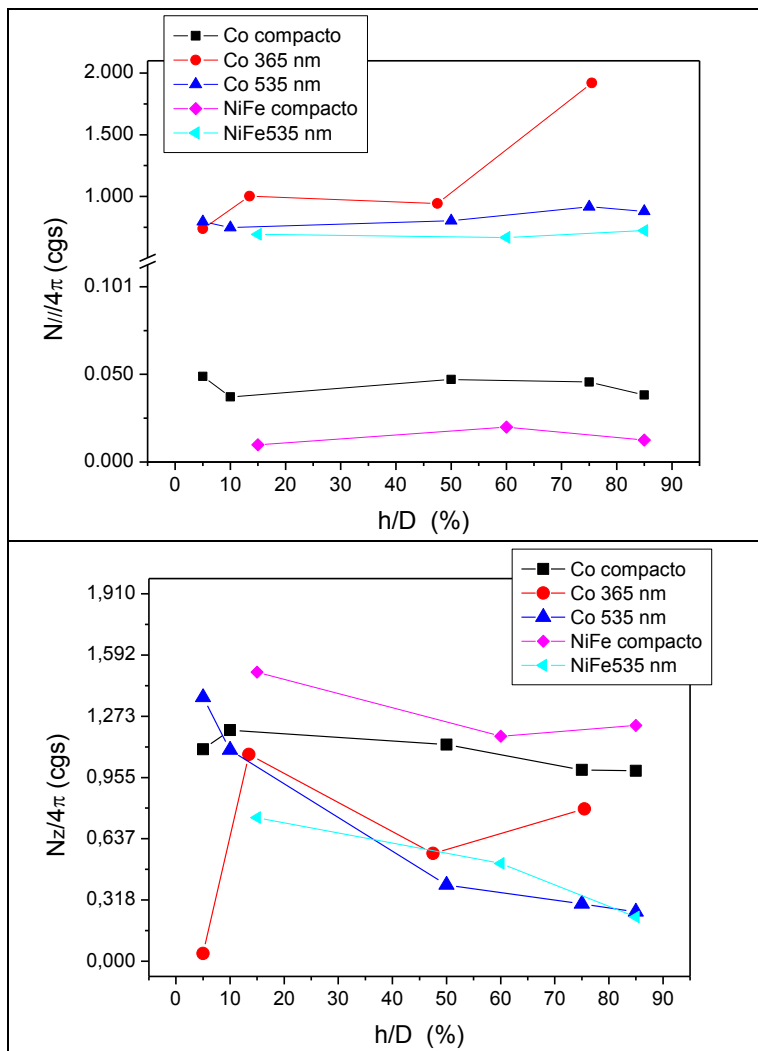


Figura 4.21: Fator desmagnetizante N_x (superior) e N_z (inferior) obtidos a partir de medidas de magnetometria.

Dentre os vários trabalhos que abordam o tema do fator desmagnetizante no desempenho de refrigeradores magnetocalóricos destacamos o recente trabalho de Christensen e colaboradores [21], que simulou o campo interno de um empilhamento de prismas regulares finos de dimensões $2a \times 2b \times 2c = 20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^2$. Para efeito de comparação traçamos com uma linha azul o campo interno que seria sentido em uma rede nanoestruturada de periodicidade de 535 nm com espessura de 455 nm ($h/D = 85\%$). Na configuração proposta pelos autores o mesmo fator desmagnetizante só seria alcançado com um empilhamento de cerca de 25 placas separadas entre si por 1 mm.

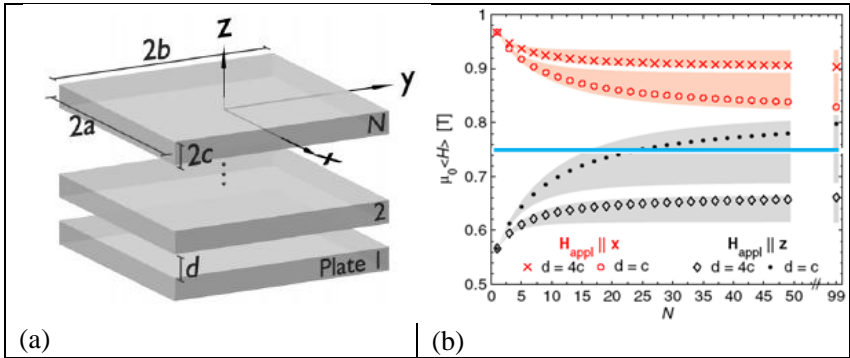


Figura 4.22: (a) Esquema representativo do sistema onde o campo desmagnetizante foi avaliado em função do número de placas N . (b) Comportamento do campo interno médio em função do número de placas N . Lembrando que o campo interno é dado pela diferença entre o campo externo e o campo desmagnetizante. Retiradas da referência [21].

Consideramos este resultado surpreendente, visto que contraria o senso comum, que se adquire ao raciocinar com formas geométricas regulares e bem comportadas.

Com os ensinamentos proporcionados por esta investigação podemos afirmar que:

- 1) Redes porosas apresentam uma boa perspectiva de viabilidade de aplicação em regeneradores magnéticos ativos.

- 2) Em termos de geometria deve-se privilegiar redes de periodicidade maior que 500 nm, a fim de reduzir perdas histeréticas e minimizar campos desmagnetizantes.
- 3) Investigações futuras devem concentrar-se em redes porosas de maior espessura (com duas ou mais camadas de esferas), a fim de encontrar a relação de espessura ideal onde histereses e campos desmagnetizantes sejam ainda menores.
- 4) Os fatores desmagnetizantes não dependem criticamente do material da rede. Portanto, os estudos podem ser conduzidos em redes de cobalto, a fim de minimizar os problemas técnicos encontrados na confecção dos materiais efetivamente magnetocalóricos.
- 5) Por analogia, consideramos que a geometria de esferas não compacta, delineada na Introdução (Fig. 1.5b) deveria ser devidamente investigada, visto que na mesma as perdas provocadas por queda de pressão do fluido refrigerante devem ser menores do que na geometria que ora estudamos, ao passo que os fatores desmagnetizantes devem ser de mesma ordem ou mesmo menores.
- 6) A análise aqui realizada pode ser aplicada em geometrias macroscópicas, visto que o problema do fator desmagnetizante depende da forma geométrica e não das dimensões do sistema.

4.4 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Gd

Como avaliamos a possibilidade de construção de um micro regenerador por eletrodeposição, este estará indubitavelmente em contato com um substrato. Entretanto, nos modelos envolvendo regeneradores baseados no MCE assume-se sempre isolamento perfeito entre o regenerador e o ambiente. Norteados por este fato, pretendemos explorar duas classes de substratos: condutores e isolantes térmicos. O silício foi escolhido obviamente por seu interesse tecnológico, visto que almejamos avanços em microrefrigeração que sejam aplicáveis em microeletrônica e, toda a microeletrônica atual está baseada no silício. Já como segunda opção, escolhemos o vidro por ser um bom isolante térmico. A condutividade térmica do Si é de 148 W/(m·K) enquanto que a do vidro é de apenas 0,8 W/(m·K). O vidro é um isolante térmico, mas também um isolante elétrico, portanto não pode ser utilizado como

substrato direto no processo de eletrodeposição. Para contornar tal fato geralmente evapora-se uma fina camada condutora sobre a superfície do vidro habilitando-o como substrato condutor. Por outro lado, com o advento dos dispositivos fotovoltaicos, cresceu a necessidade de utilização de eletrodos que sejam transparentes e ao mesmo tempo condutores, fato que gerou intensa pesquisa no desenvolvimento e melhoria de eletrodos formados a base de óxidos metálicos como, por exemplo, SnO_2 , WO_3 , TiO_2 e In_2O_3 . Dentre eles, o ITO (óxido de índio-estanho - $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) se destaca, pois combina alta condutividade elétrica e alta transmitância. O ITO é um semicondutor tipo-n, com gap direto de 3,8 eV e indireto de 2,7 eV. Estruturalmente é uma solução sólida de óxido de índio (In_2O_3) e estanho. A estequiometria determina as propriedades elétricas. Ao aumentar a concentração de estanho na rede, é possível mudar o nível de Fermi, situado na banda proibida, para a banda de condução ou muito próxima dela [25]. Comercialmente, é encontrado com resistividades de folha entre 4-10 Ω e 70-125 Ω sendo que a transmitância varia de 82% e 88%, respectivamente [26].

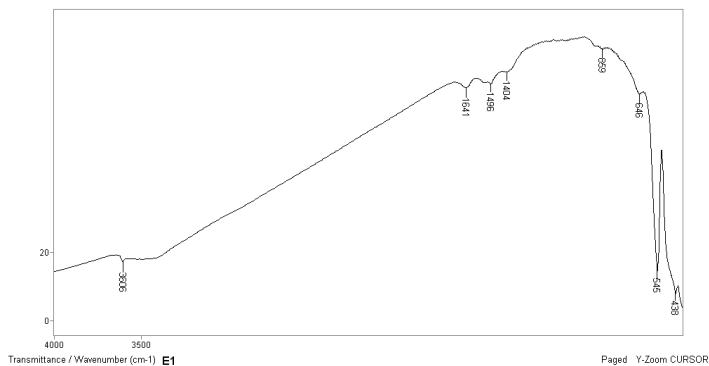
A eletrodeposição de terras raras a temperatura ambiente é processo pouco explorado na literatura, e por isso, exige um esforço maior na determinação dos parâmetros experimentais necessários, isso inclui desde a seleção dos reagentes até a determinação das condições adequadas para que ocorra a obtenção de um depósito de qualidade e de forma reprodutível. Nesta seção apresentamos os avanços alcançados até o momento.

4.4.1 - Síntese do sal p-toluenosulfonato de gadolínio

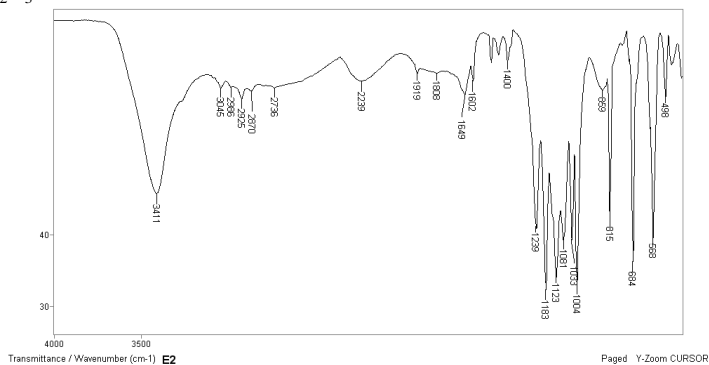
Como o potencial de redução do gadolínio é muito negativo (< -2,0 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio), é inviável a utilização de água como solvente na composição do eletrólito. Optamos por utilizar solventes orgânicos e isso nos conduziu a questão da solubilidade dos sais de Gd, sendo que, o p-toluenosulfonato de Gd é indicado como o que apresenta melhor solubilidade nesta classe de solventes. Depois de sintetizado e desidratado conforme descrito no capítulo 3 (seção 3.4.1), o sal foi caracterizado por IR e TGA.

4.4.1.1 – Espectroscopia no Infravermelho (IR)

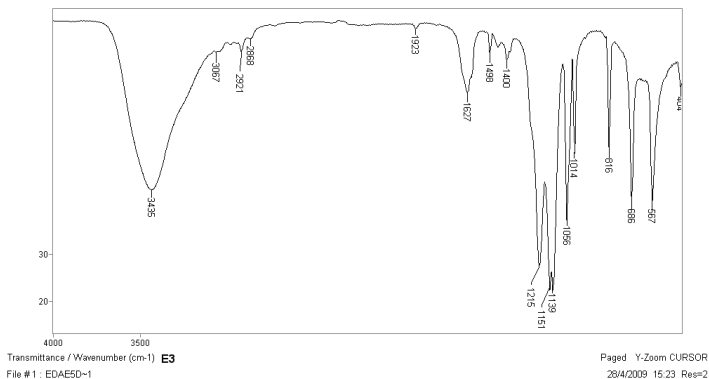
Para termos um parâmetro de comparação, visto se tratar de uma técnica nunca antes utilizada no grupo, submetemos à análise por IR



(a) Gd_2O_3



(b) ácido p-toluenosulfônico



(c) p-toluenosulfonato de gadolínio

Figura 4.23: Espectros de Infravermelho: reagentes (a, b) e produto da reação (c).

também os reagentes utilizados na síntese: o ácido p-toluenossulfônico e o óxido de gadolínio, bem como o sal obtido. Os espectros são apresentados na Fig. 4.23.

Observa-se que as mudanças mais significativas no espectro obtido para o produto da reação em relação ao ácido p-toluenossulfônico, ocorreu nas bandas com número de onda menores que 2500 cm^{-1} .

Santos [27] estudando as rotas de síntese de p-toluenossulfonatos de terras raras, identifica as alterações que caracterizam a formação do composto, sendo elas:

1. Ausência da banda característica do estiramento do ácido p-toluenossulfônico em torno de 2239 cm^{-1} ;
2. A diminuição dos desdobramentos entre ~ 1000 e 1300 cm^{-1} que caracteriza a interação da espécie iônica com o cátion metálico, em nosso caso o Gd^{3+} .

A banda em 3435 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento do grupo OH das moléculas de água, evidenciando que, mesmo depois do processo de secagem adotado, o sal resultante se encontra hidratado.

4.4.1.2 – Análise termogravimétrica

Visando determinar a temperatura necessária para promover uma desidratação eficiente, uma amostra do p-toluenossulfonato de Gd foi submetida a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DrTGA), de onde tiramos informações sobre a variação da massa da amostra como função da temperatura. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 4.24.

A curva mostra duas “bandas” onde ocorre a perda de massa. Na primeira, em temperaturas até aproximadamente $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ é onde ocorre a desidratação. Este processo acontece em duas etapas, indicando a possibilidade de que as moléculas de água estejam ligadas diferentemente.

Entre 170 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ observamos a existência de um platô, e para temperaturas maiores que $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ observamos outro pico de perda de massa devido, provavelmente, a degradação do composto.

A análise termogravimétrica revelou que o procedimento de desidratação do sal inicialmente adotado não foi eficiente, sendo necessária uma temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para promover uma efetiva desidratação.

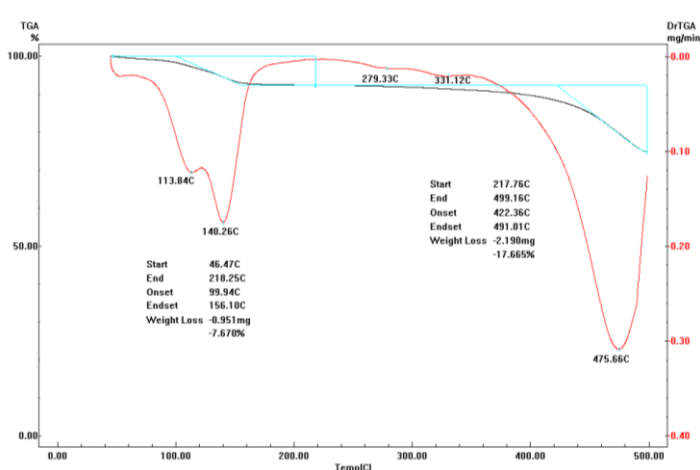


Figura 4.24: Curva TGA/DrTGA do p-toluenosulfonato de Gd em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.4.2 – Determinação do eletrólito

Visto que pretendemos utilizar máscaras poliméricas (poliestireno, polimetilacrilato, etc) como moldes litográficos, a exigência mínima dos candidatos a solventes, é a compatibilidade com esses materiais. Dentre as possibilidades optamos por testar o dimetilsulfóxido (DMSO) pela facilidade de aquisição bem como, por sua baixa toxicidade quando comparado com outras possibilidades, como por exemplo a dimetilformamida e a acetonitrila.

4.4.2.1 – Eletrólito: DMSO + p-toluenosulfonato de Gd

Os experimentos foram realizados em uma cuba eletrolítica lacrada. A célula foi montada e lacrada em atmosfera inerte, no entanto, sem controle de umidade. O eletrólito é composto por 100 ml de DMSO + 5,0 g do sal p-toluenosulfonato de Gd. Na Figura 4.25, é mostrado o voltamograma obtido sobre substrato de silício.

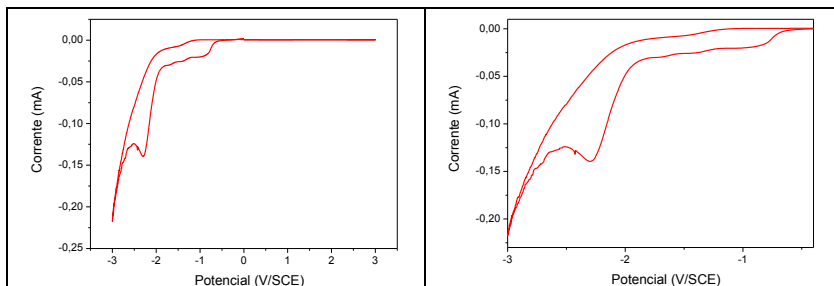


Figura 4.25: Voltamograma obtido sobre substratos de Si.

Identificamos um pico de redução bem definido em $V = -2,3$ V/SCE. Esse valor de potencial é consistente com o valor esperado para a reação $Gd(III) + 3e^- = Gd(0)$, no entanto, todas as tentativas de obter um depósito sólido sobre o substrato foram infrutíferas.

Um trabalho recente [28] afirma que, para obter depósitos de gadolínio metálico é indispensável à utilização de ambiente completamente livre de umidade. A água presente no sistema dificulta a redução metálica através de dois mecanismos distintos: pela ocorrência da hidrólise gerando gás hidrogênio (processo que começa a ocorrer em torno de $-1,0$ V/SCE) prejudicando a aderência do depósito ao substrato e também pelo fato de que as moléculas de água podem interagir eletrostaticamente com os íons de Gd^{+3} criando uma camada de complexação e aumentando ainda mais o potencial de redução.

Quando utilizamos substratos de ITO, muitos picos são observados no voltamograma (Fig. 4.26). Muitas reações parecem acontecer, no entanto, novamente, todas as tentativas de obtenção de Gd metálico foram infrutíferas. A presença de picos bem definidos é indicio que reações de redução estão acontecendo no substrato de ITO. Já a corrente registrada nos extremos de potencial pode ser devida a decomposição do DMSO, no entanto, mais experimentos são necessários para comprovar tal hipótese.

Em uma das tentativas, realizamos uma deposição por aproximadamente 7 horas e observamos que, ao final do processo, o substrato de ITO se apresentava acinzentado, mas as análises de EDS não detectaram nem mesmo traços de Gd na amostra. Senthilkumar et al. [29] também observaram que o ITO torna-se opaco e, como

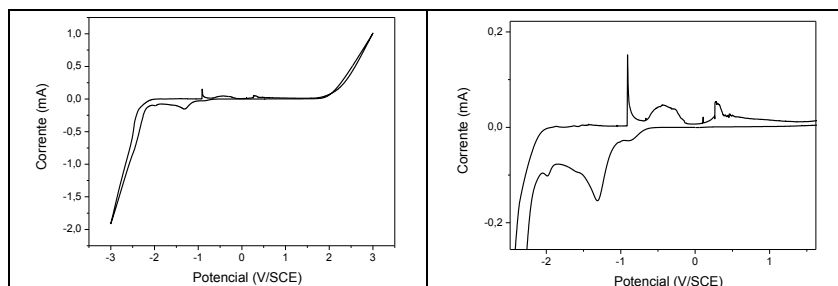


Figura 4.26: Voltamogramas obtidos usando substrato de ITO.

consequência, a transmitância diminui à medida em que se aumenta o número de ciclos catódicos a que são submetidos em eletrólitos aquosos contendo 1 M de KCl. Os autores ainda sugerem que as estruturas cristalinas resultantes (que não são mostradas no artigo) dependem do pH, investigado no trabalho entre 2,2 e 6,2. Atribuem as alterações a duas hipóteses: i) segregação do In para a superfície ou ii) dissolução preferencial do Sn. No entanto não deixam claro quais os mecanismos são responsáveis pelas alterações observadas.

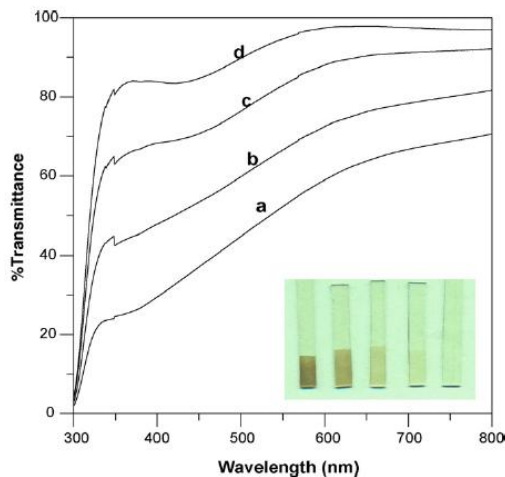


Figura 4.27: Espectros de transmitância de substratos de ITO pré tratados por voltametria cíclica entre 0,2 e -1,0 V em pH 2,2. (a) 30 ciclos, (b) 20 ciclos, (c) 10 e (d) 5 ciclos. No detalhe uma fotografia do ITO tratado a 30, 20, 10, 5 e 0 ciclos (da esquerda para a direita). A transmitância diminui a medida que se aumenta o número de ciclos. Retirado da referência [29]

Notamos que a literatura que conseguimos reunir sobre o tema foi bastante escassa, dispersa e inconclusiva, no sentido de que as mudanças observadas nas propriedades ópticas, elétricas e eletroquímica mediante polarização catódica foram relatadas, sem nenhuma explicação clara do mecanismo por trás dos fenômenos observados. Assim, como os estudos relativos à eletrodeposição de Gd foram suspensos temporariamente, resolvemos investigar em mais detalhes a estabilidade do ITO quando usado como substrato para deposições eletroquímicas.

4.4.3 – Estabilidade do ITO

Um dos principais critérios para a escolha de substratos que serão utilizados em associação às técnicas eletroquímicas, é a chamada “janela eletroquímica”, ou seja, a região de potencial em que é possível utilizá-los sem comprometer sua estabilidade. A estabilidade das interfaces que envolvem ITO é o fator que irá determinar a possibilidade de sua utilização, ou não, nas diversas áreas de aplicação. Frequentemente é utilizado como substratos na eletrodeposição de óxidos metálicos, tais como ZnO [30] ou TiO₂ [31] e metais [5], preparados a partir de banhos aquosos ácidos sem a devida atenção à sua estabilidade eletroquímica.

Apesar de se tratar de assunto negligenciado pela maioria dos autores, alguns estudos chamam a atenção para as alterações que podem ocorrer ao ITO. Kraft et al. [32], por exemplo, estudaram o comportamento do ITO durante a aplicação de potencial anódico. Nestas condições, ocorre a oxidação do O²⁻ conhecida como evolução de oxigênio ($O + 2e^-$) e, a partir do oxigênio atômico é formado o oxigênio molecular O₂. O índio e o estanho, consequentemente, sofrem também oxidação, sendo sugerido pelos autores que o In³⁺ acaba migrando para a solução e sendo solvatado pelas moléculas de água e os íons Sn⁴⁺ formam compostos com OH⁻ e ficam aderidos na superfície. Esse mecanismo acaba por provocar a destruição das propriedades originais da camada de ITO.

Na região catódica, Huang et al. [33] investigaram o comportamento eletroquímico do ITO em solução ácida contendo 0,3 mol/L de HCl usando o método de voltametria cíclica. O resultado mostrou o aparecimento de um pico de corrente de redução durante a primeira varredura catódica. Partículas “esféricas” com dimensões 100-500 nm foram formadas na superfície do ITO adjacentes às regiões de contornos de grão quando o ITO foi submetido à corrente catódica, sugerindo que a dissolução ocorre preferencialmente nestas regiões. As

partículas foram identificadas pelos autores como sendo compostas por uma solução sólida metálica de In-Sn. Mostram ainda que o mecanismo de formação das mesmas se tornou menos ativo após tratamento térmico do ITO a 500 °C por 1 h.

Considerando o fato de que, as propriedades optoeletrônicas do óxido de índio-estanho, justamente o grande atrativo dessa classe de material, são conseqüências tanto da estrutura cristalina quanto da estequiometria e que mudanças estruturais e composicionais podem ser induzidas pelo tratamento catódico, faz-se necessária uma investigação sistemática visando elucidar o mecanismo que provoca tais alterações já relatadas, bem como os limites eletroquímicos onde pode ser utilizado com segurança sem que se corra o risco de ter os resultados obtidos mascarados por fenômenos relativos à instabilidade do próprio ITO.

Outra motivação para esta investigação vem de uma linha de pesquisa paralela em nosso grupo de trabalho. Nós utilizamos o ITO como eletrodo de trabalho para a preparação de TiO_2 via eletrossíntese catódica [34] e, observamos que o padrão de XRD dos filmes obtidos, apresentam um pico de difração que não pertence nem ao ITO nem aos polimorfos do TiO_2 . Concomitantemente verificamos que, na literatura, muitos trabalhos apresentam o mesmo pico de difração de raios-X [30, 31, 5] que, na maioria das vezes, é ignorado.

Com base no exposto acima, julgamos prudente, e pertinente, dedicar um espaço nesta tese para o estudo do comportamento eletroquímico de substratos de ITO quando submetidos a potenciais catódicos em eletrólitos diversos bem como, na compreensão dos mecanismos envolvidos.

4.4.3.1 – Resultados Eletroquímicos

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) e em soluções aquosas com composição e pH natural mostrados na Tabela 4.1:

0,3 mol/L	pH	V^* redução do íon
AlCl_3	2,5	$\text{Al}^{3+} \sim -1,66$
GdCl_3	4,6	$\text{Gd}^{3+} \sim -2,50$
KCl	5,8	$\text{K}^+ \sim -2,92$
Na_2SO_4	7,0	$\text{Na}^+ \sim -2,71$
NaOH	13,1	$\text{Na}^+ \sim -2,71$
*Em relação ao SHE		

Tabela 4.1: Composição e pH natural dos eletrólitos utilizados.

A estabilidade eletroquímica dos substratos de ITO foi estudada usando a técnica de voltametria cíclica entre 0 e -2.0 V/SCE e sais inertes neste intervalo de potencial [35]. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 4.28, onde observamos a presença de picos catódicos em todos os sistemas estudados e não apenas o perfil característico da evolução de hidrogênio, onde se espera observar um aumento monotônico na corrente à medida que o potencial se torna mais negativo. Além disso, a Figura 4.28 mostra que após um forte aumento, a corrente observada cai abruptamente quando o potencial torna-se mais negativo.

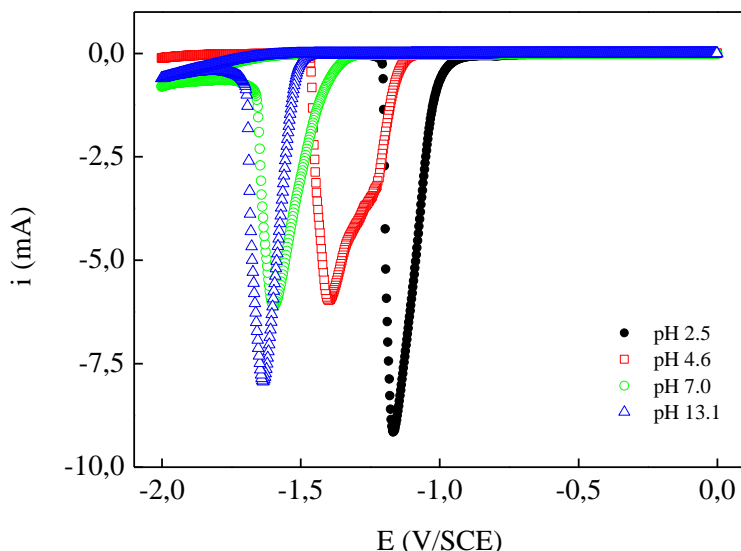


Figura 4.28: Voltamogramas obtidos para os eletrólitos 0.3 M AlCl_3 (pH 2.5), 0.3 M GdCl_3 (pH 4.6), 0.3 M Na_2SO_4 (pH 7.0), 0.3 M NaOH (pH 13.1).

Quando correlacionamos o voltamograma obtido no eletrólito aquoso a base do sal GdCl_3 com aquele mostrado na Fig. (4.26) notamos que o pico no potencial de -1,3 V/SCE é comum aos dois sistemas. Quando comparado aos demais eletrólitos, estes se encontram deslocados no eixo de potencial.

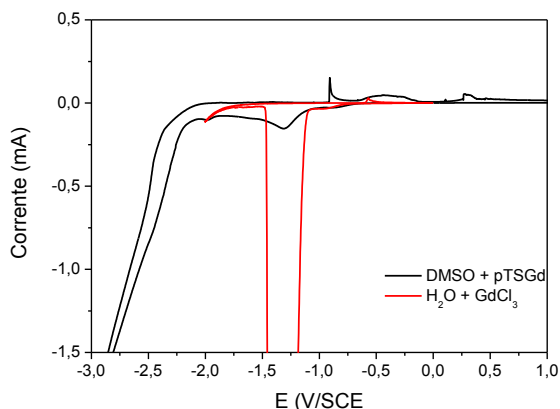


Figura 4.29: Voltamogramas em substratos de ITO em eletrólitos a base de DMSO (curva preta) e água (curva vermelha).

Voltando à Fig. 4.28, quando fazemos uma ampliação no gráfico na região de corrente entre +0,07 e -0,1 mA (Fig. 4.30 (a)), observamos que existem outras reações ocorrendo. Para as curvas obtidas com eletrólitos ácidos, distingue-se claramente um pico de corrente anódica, relacionada provavelmente a reações de oxidação de alguma espécie. Na Fig. 4.30 (b) mostramos a dependência do valor para o potencial de disparo (potencial onde ocorre o aumento abrupto da corrente) com o pH do eletrólito.

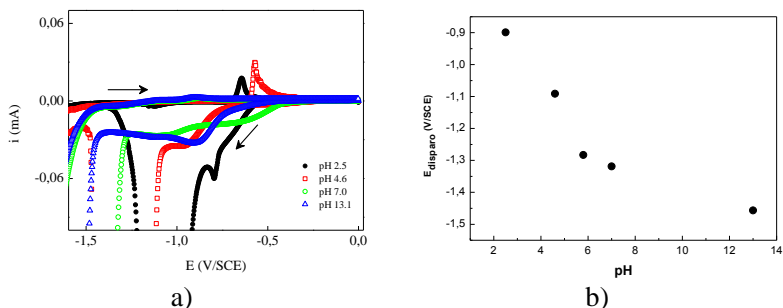


Figura 4.30: a) Voltamogramas obtidos para os eletrólitos 0.3 M AlCl_3 (pH 2.5), 0.3 M GdCl_3 (pH 4.6), 0.3 M Na_2SO_4 (pH 7.0), 0.3 M NaOH (pH 13.1). b) potencial de disparo em função do valor de pH do eletrólito.

Visando avaliar a reversibilidade eletroquímica dos sistemas estudados, foram realizadas varreduras voltamétricas sucessivas bem

como uma varredura entre -2,0 e 2,0 V/SCE. A Figura 4.31 (a) mostra o comportamento de dois ciclos sucessivos para o eletrólito com pH 4,6 composto por 0,3 mol/L GdCl_3 , apresentando um pico de redução na primeira varredura e o desaparecimento do mesmo no segundo ciclo, indicando que as reações de redução são finitas. A Fig 4.31 (b) mostra que, mesmo estendendo a varredura em potencial para valores positivos, não ocorre um pico de corrente anódica, comportamento este que é característico de sistemas irreversíveis. Todos os demais eletrólitos apresentaram o mesmo comportamento mostrado na Fig.4.31.

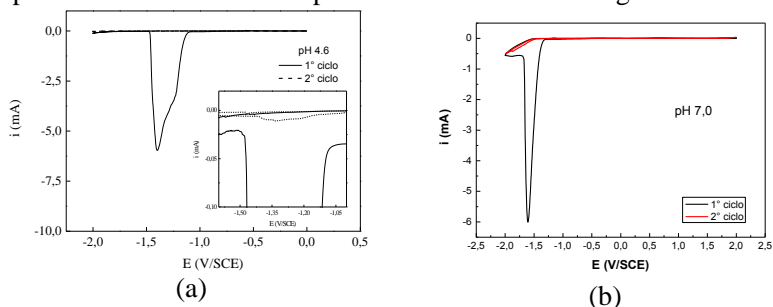


Figura 4.31: Voltamograma mostrando: (a) dois ciclos sucessivos onde observamos um pico de redução no primeiro ciclo e o desaparecimento do mesmo no segundo ciclo (detalhe) para o eletrólito de pH 4,6 e (b) comportamento no intervalo de - 2,0 V/SCE a 2,0 V/SCE para o eletrólito de pH 7,0.

A partir dos voltamogramas apresentados na Fig.4.28, calculamos os valores da carga envolvida nas reações. Para isto, o voltamograma foi separado em dois blocos de dados, sendo o primeiro com os dados entre 0 e -2,0 V/SCE e o segundo com os dados de -2,0 V/SCE e 0. O segundo bloco foi descartado.

Transformando o eixo de potencial em um eixo de tempo, podemos por integração direta dos picos de redução, obter os valores de carga. Os valores são apresentados na Tabela 4.2:

0,3 mol/L	Q (mC)
AlCl_3	113
GdCl_3	115
KCl	97
Na_2SO_4	107
NaOH	112

Tabela 4.2: Valores para as cargas transferidas nas reações de redução para os voltamogramas apresentados na Fig.4.28.

Verificamos que, apesar das grandes diferenças nos valores do pH, as cargas calculadas são praticamente iguais; em outras palavras, independe do eletrólito usado.

Em seguida investigamos como os substratos de ITO se comportam quando submetidos a correntes constantes de 25, 130, 200, 400 e 500 μA . Estes resultados são apresentados na Fig. 4.32 onde observamos para todos os valores de corrente, uma forte variação no valor do potencial num intervalo de tempo muito pequeno, sendo que, a diminuição no valor da corrente aplicada aumenta o tempo gasto para que esta forte variação de potencial ocorra. O comportamento mostrado na Fig. 4.32 para o eletrólito com pH de 4.6 foi observado também nos demais eletrólitos.

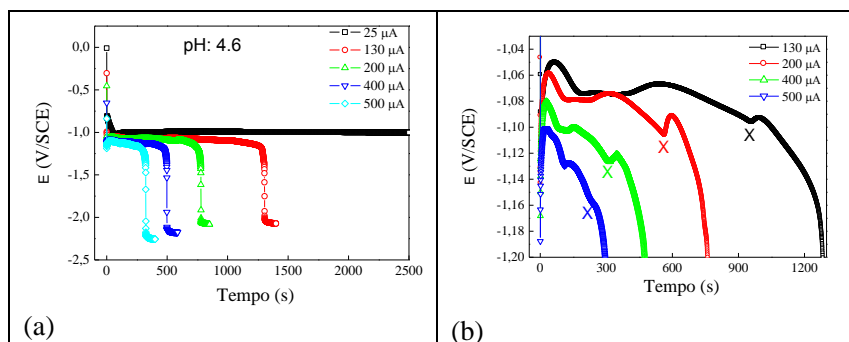


Figura 4.32: (a) Comportamento do potencial em função do tempo de tratamento para o banho preparado com 0.3 mol/l de GdCl_3 . (b) Ampliação de (a).

Quando fazemos uma ampliação nas curvas de potencial mostradas na Fig. 4.32 (a), vemos que elas não são tão “bem comportadas” quanto parecem à primeira vista (Fig 4.32(b)). Isto não chega a ser surpresa se lembrarmos que observamos algo parecido nos voltamogramas mostrados na Fig. 4.30. O ITO é um material complexo onde temos In e Sn em diferentes graus de oxidação (In^{+3} , In^{+2} , Sn^{+4} etc.) em uma “matriz” de oxigênio e, a redução de cada espécie acontece de forma diferente. Como obrigamos o sistema a manter a corrente fixa, o potencial se ajusta de acordo com a intensidade das reações que estão ocorrendo sendo que elas são independentes entre si. Por exemplo, a reação $\text{Sn}^{+4} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{+2}$ ocorre mais facilmente do que a $\text{In}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{In}^0$ [35] assim parece plausível supor que aquela seja extinta antes desta

e que, as ondulações observadas possam estar associadas aos diferentes tipos de reações possíveis (ver Tab. 4.4).

Para obtermos um valor de carga aproximadamente igual aos obtidos nas voltametrias, consideramos o tempo referente à região marcada com o “X” na Fig.4.32 (b). Na Tabela 4.3 são mostrados os valores de carga obtidos: Notamos que são aproximadamente iguais àqueles obtidos por técnicas voltamétricas (Tab.4.2).

i (μA)	t (s)	Q (mC)
130	950	123
200	564	113
400	306	122
500	230	115

Tabela 4.3: Valores para as cargas envolvidas nas reações de redução das curvas mostradas na Fig.4.32. {Q(mC) = i(mA) x tempo(s)}

Essa constância encontrada no valor das cargas, calculadas por duas técnicas eletroquímicas independentes, é um indicativo de que uma mesma quantidade de material no sistema está sofrendo processo de redução, independente dos sais que compõem o eletrólito.

Na Figura 4.33 (a), são mostradas as mesmas curvas já apresentadas na Fig 4.32, mas utilizando agora a escala logarítmica no eixo x. Isto porque, nesta escala a visualização dos detalhes nas curvas, para os instantes iniciais do processo, ocorre de forma mais clara. Particularmente, nas curvas obtidas para 25 e 130 μA os valores de corrente estão em regiões distintas do voltamograma como mostra a Fig. 4.33 (b) e associadas a reações diferentes. No entanto, observa-se que ambas atingem, cada uma em um tempo específico, o potencial de – 1,05 V que é o valor onde ocorre o disparo na corrente (Fig. 4.33 (b)).

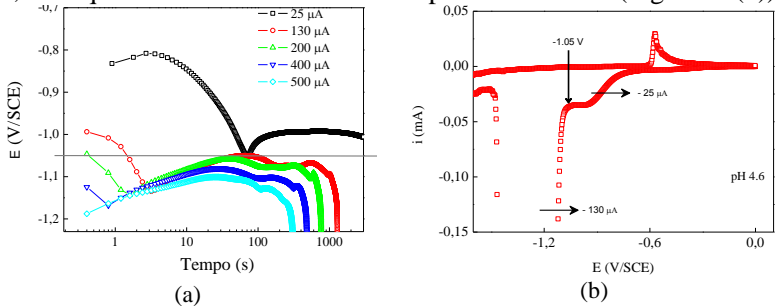


Figura 4.33: a) Potencial em função de $\log(t)$ para o banho preparado com 0.3 mol/l de $GdCl_3$. b) Detalhe do voltamograma para o respectivo banho.

No método galvanostático, é imposto ao sistema que a taxa de reação seja mantida constante, desta forma o potencial é livre para ajustar o valor de acordo com a necessidade para a manutenção da taxa. Para os valores de corrente entre 200 e 500 μA , o potencial não consegue recuar para o valor de pico, pois as taxas de reação são relativamente altas.

Visualmente, é observado que após o tratamento catódico o ITO torna-se opaco como mostrado na Figura 7.6. Fato que por si só corrobora as observações acerca da transmitância relatadas por Senthilkumar et al. [29]. No entanto, observamos que o valor do pH não altera essa característica como sugerido pelos autores acima citados e, que para todos os eletrólitos estudados ocorrem as alterações ilustradas pela Fig. 4.34.

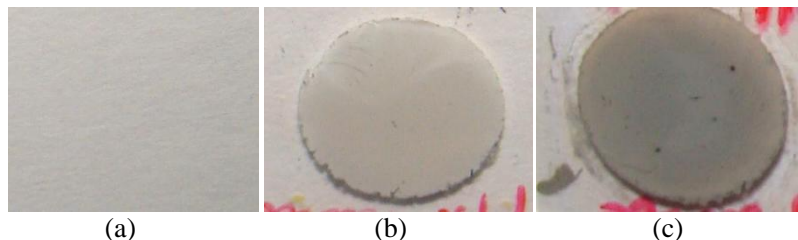
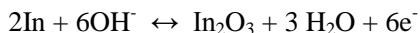


Figura 4.34: Fotos de pastilhas de ITO: (a) sem tratamento e tratados catodicamente com $i = 500 \mu\text{A}$, por (b) 100 s e (c) 360 s, em pH 2.5.

Os resultados obtidos a partir das voltametrias cíclicas e galvanometria possivelmente estão relacionados com reações que estão acontecendo com a própria camada de ITO, e pode estar associado à redução do In e/ou do Sn.

Omanovic e Metikos-Hukovic [36] estudaram a formação e redução do óxido de índio a partir de substratos de índio metálico, mostrando que a reação:



descreve o processo, sendo este reversível pois envolve somente a redução e oxidação do In. Provavelmente estamos observando a redução do ITO, ou seja, a metalização do índio e do estanho. Na Tabela 4.4 são mostradas as possíveis reações envolvendo o In e o Sn bem como o

valor do potencial característico de cada reação. Os valores de potencial são relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio (*SHE*).

	V/ <i>SHE</i>
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^0$	-0.1375
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Sn}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.142
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.094
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.117
$\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.194
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^0 + 4\text{OH}^-$	0.945
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^0 + 3\text{OH}^-$	-0.909
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.93
$\text{In}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{In}^0$	-0.14
$\text{In}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{In}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{In}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{In}^+$	-0.443
$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{In}^0$	-0.3382
$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \leftrightarrow \text{In}^0 + 3\text{OH}^-$	-0.99
$\text{In}(\text{OH})_4^- + 3\text{e} \leftrightarrow \text{In}^0 + 4\text{OH}^-$	-1.007
$\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{In}^0 + 6\text{OH}^-$	-1.034

Tabela 4.4: Possíveis reações envolvendo as espécies In e Sn e o potencial em que ocorrem (em relação ao *SHE*) [35].

Dos resultados obtidos dos voltamogramas, concluímos que a concentração de íons H^+ na solução tem papel fundamental nestas reações. Quando o pH é básico, o surgimento de íons H^+ na solução ocorre exclusivamente pela hidrólise da água. Nesta situação, são necessários valores de potenciais mais negativos para gerar quantidade de íons suficientes para dar suporte à reação de redução do ITO. Para pHs ácidos, a concentração de íons H^+ é naturalmente alta, permitindo que as reações ocorram em potenciais menos negativos. Este efeito fica evidente na Fig. 4.30(b) onde se observa o deslocamento dos picos para potenciais mais negativos com o aumento do pH. Outra evidência de que as reações ocorrem exclusivamente no ITO, sem envolver os constituintes dos eletrólitos, é o fato de que as cargas calculadas através das curvas voltamétricas e galvanostáticas são constantes, indicando que a reação cessa somente quando toda a camada de ITO é alterada. Quanto maior o valor da corrente aplicada maior a taxa de reação e mais rápido a camada de ITO é consumida. Outro fato que corrobora tal hipótese é o

surgimento de bolhas no eletrodo após a mudança abrupta no valor do potencial durante o tratamento catódico (Fig.4.32(a)) visto que os íons H^+ não mais dispõem de íons O^{2-} para a formação de OH^- , restando como opção a formação de H_2 .

4.4.3.2 – Análises de MEV/EDS

A investigação das alterações morfológicas causadas na camada de ITO quando é submetida à aplicação de potencial catódico foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Preparamos uma série de amostras, sendo duas amostras para cada eletrólito descrito na Tabela 4.1, onde a corrente foi mantida fixa em $500 \mu A$ e o tempo de tratamento em 50s e 350s. Estas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando o modo de aquisição de imagens por elétrons secundários e sistema de detecção de raios-x usando espectrometria por dispersão em energia (EDS).

Na Figura 4.35, são apresentadas as imagens obtidas, (todas com amplificação de 8000x) obtidas com energia de 12 keV.

A exemplo do que foi reportado por Huang [33], nós observamos também o aparecimento de partículas “quase esféricas” na superfície do ITO. A distribuição/forma destas partículas mostra que, para o eletrólito de pH 2,5 a dispersão de tamanhos destas partículas é maior, mas para todos os demais banhos, observa-se uma morfologia muito semelhante entre si.

Na Figura 4.36, é mostrado a imagem obtida para a amostra tratada em eletrólito com pH de 2,5 (composto por $AlCl_3$) e a análise composicional obtida por EDS sobre uma das partículas e também em uma região de “fundo”, como destacado na figura.

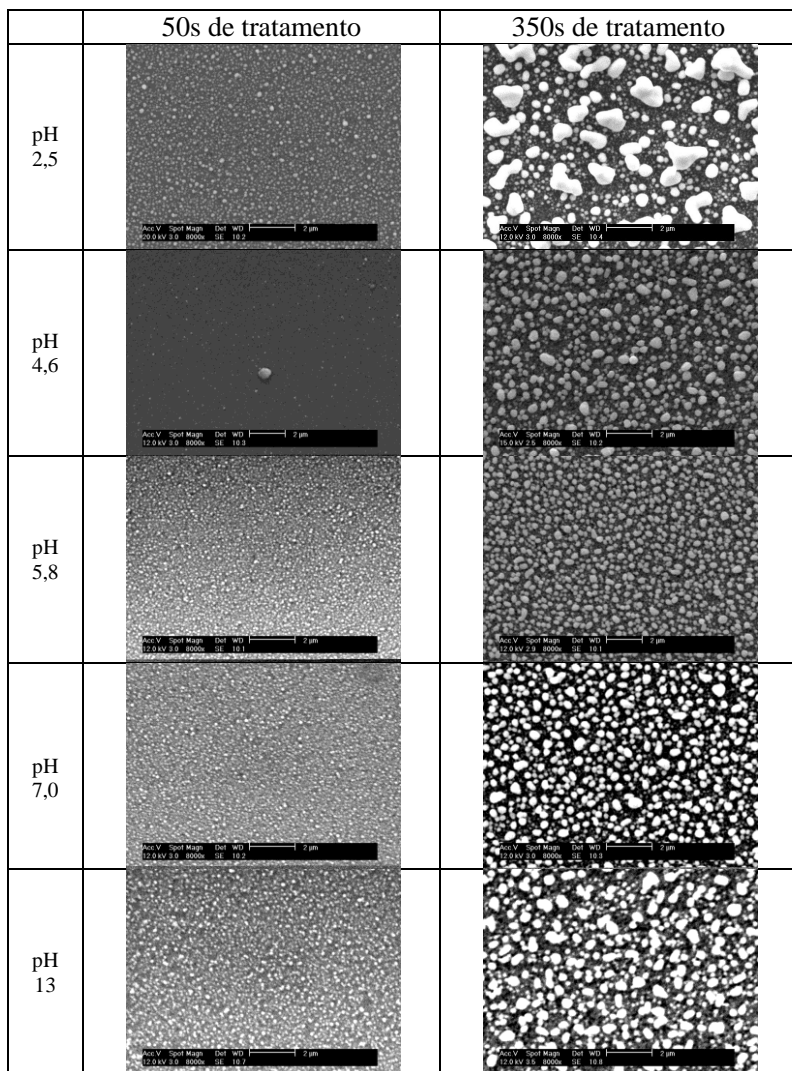


Figura 4.35: Imagens de MEV dos substratos de ITO após o tratamento catódico.

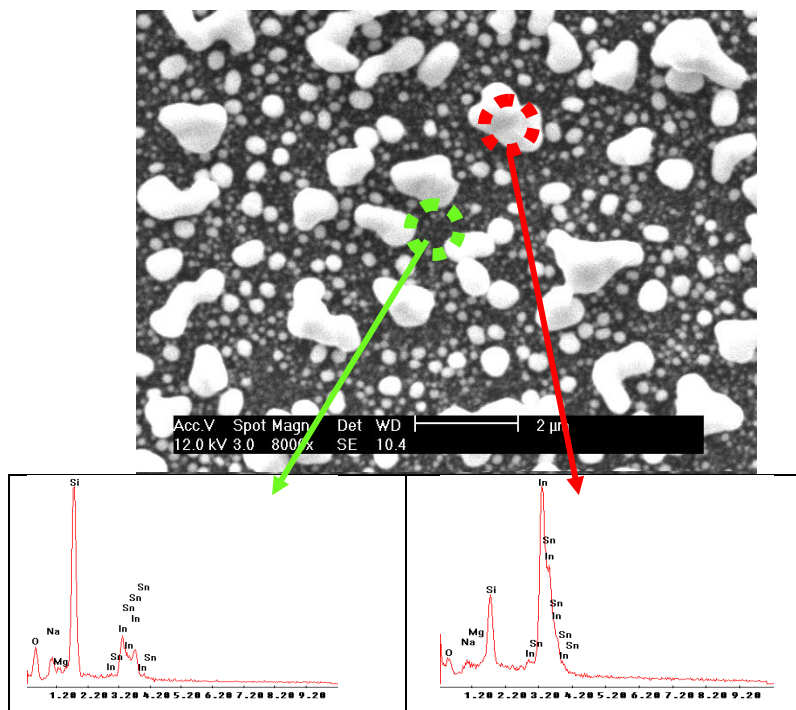


Figura 4.36: EDS obtido para as duas regiões identificadas na imagem para a amostra de ITO tratada em solução de AlCl_3 .

Os dados de EDS por si só não são suficientes para determinar a composição destas regiões devido às características/limitações inerentes à técnica de EDS [37]:

- O volume de interação que é definido como a região onde ocorre a geração de raios-x característicos, possui uma forma que lembra uma pêra, ou seja, a geração de raios-x na superfície até uma curta profundidade na amostra.
- A resolução em energia é da ordem de 150 eV. Na prática, esta limitação na resolução de energia faz com que haja sobreposição de picos no espectro de elementos que possuam energias características muito próximas, com o que é o caso do In e do Sn, consequência da proximidade entre os números atômicos destes elementos (49 e 50, respectivamente).

Apesar das limitações da técnica de EDS na identificação da composição, em um ponto os dados não deixam dúvida, não é verificada

a presença de alumínio na amostra. Podemos afirmar isso pois há uma grande diferença entre o número atômico do Al e dos demais elementos da amostra, e não foi detectada a linha de raios-x característicos associada ao Al.

Voltando ao trabalho de Huang et al. [33], os autores mostraram que, quando o ITO foi submetido a uma corrente catódica surgiram partículas esféricas na superfície, com tamanhos entre 100-500 nm, ainda segundo os autores, estas partículas são compostas de In-Sn. Esta conclusão esta baseada somente em dados obtidos por EDS. No entanto, como discutido acima, a técnica de EDS não tem resolução para sustentar tal interpretação e a linha que foi associada ao Sn pode também ser creditada ao In. Ainda, a diferença gritante entre as intensidades dos espectros *c* e *d*, pode ser tão somente reflexo da forma do volume de interação.

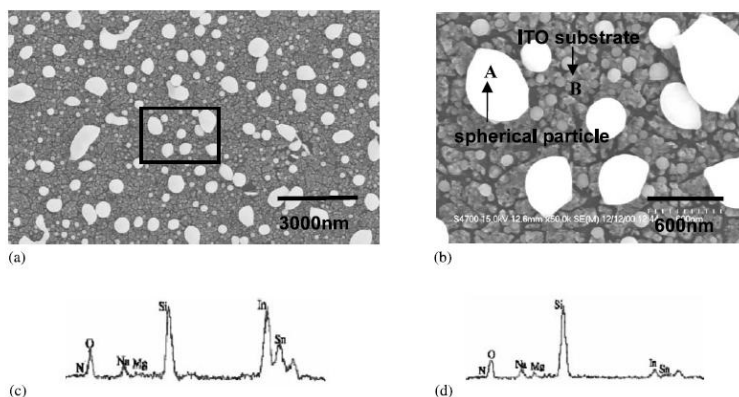


Figura 4.37: Imagens do substrato de ITO após polarização catódica em solução de HCl. Extraída da referência [33].

Baseados nas imagens obtidas por MEV, os autores ainda concluíram que as partículas surgem preferencialmente nas regiões de contornos de grão, sugerindo que a destruição da camada de ITO ocorra inicialmente nestas regiões, conforme modelo ilustrado na Figura 4.38.

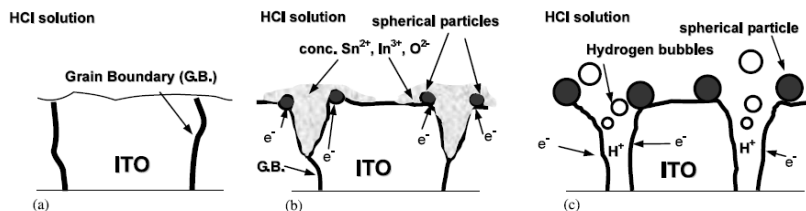


Figura 4.38: Mecanismo de destruição da camada de ITO proposto por Huang. [33].

Considerando as informações expostas acima, acreditamos que somente as imagens de MEV e as análises por EDS não são suficientes para determinar com exatidão a natureza das alterações que ocorrem com o ITO. Embora um estudo de tal profundidade não se enquadre nos objetivos primários da presente tese, a utilização do ITO é muito difundida em diversas áreas de pesquisa e a natureza das alterações que observamos pode estar distorcendo os resultados que são obtidos. Assim um estudo mais aprofundado, visando determinar com precisão a natureza das alterações observadas, encontra sim justificativa para execução, visto que temos indícios de que as mudanças estruturais induzidas pelo tratamento catódico no substrato de ITO alteram de forma definitiva suas propriedades ópticas e eletrônicas, as quais representam o grande atrativo dessa material.

4.4.3.3 – Análises por Difração de Raios-X

Os resultados eletroquímicos que obtivemos indicam que a mudança estrutural sofrida pelo ITO deve ser independente do valor de pH e dos constituintes do banho. Utilizamos a técnica de difração de raios-X (XRD) na tentativa de elucidar a natureza das modificações estruturais sofridas pelos substratos de ITO.

Inicialmente foi caracterizado um conjunto de cinco amostras (uma para cada eletrólito) tratadas com corrente constante de 500 μA , tempo de 350s. Para este valor de corrente, o tempo de tratamento considerado foi suficiente para garantir que, no gráfico de potencial *versus* tempo tenha ocorrido o brusco aumento no potencial. A Figura 4.39 apresenta os espectros de XRD obtidos, onde observamos claramente o surgimento de um conjunto de picos distintos da estrutura original para todas as amostras tratadas, independente do eletrólito.

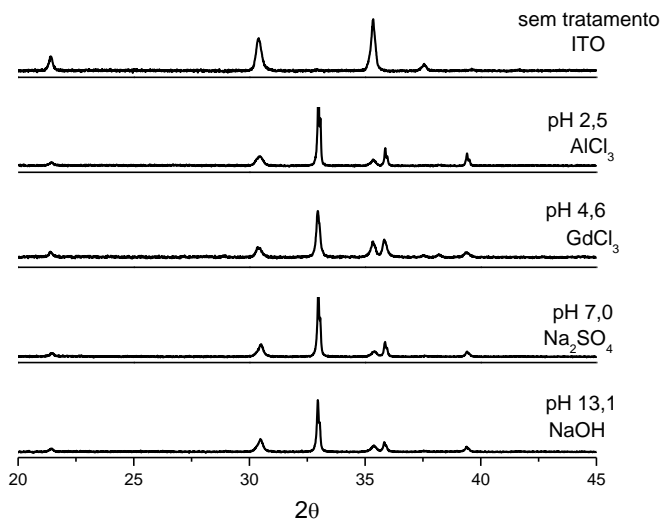


Figura 4.39: Espectros de difração obtidos para amostras de ITO tratadas catódicamente em eletrólitos a base de diferentes sais.

Os espectros de XRD ainda mostram a presença dos picos mais intensos associados ao ITO, isto porque a amostra exposta ao feixe de raios-X é composta tanto da área submetida ao tratamento catódico, quanto de uma região do substrato não tratado.

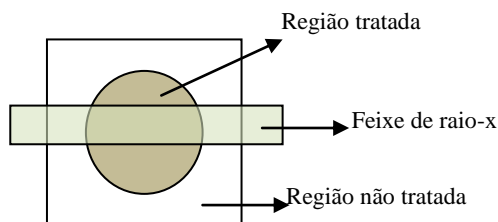


Figura 4.40: Esquema representativo da configuração de medida XRD.

Foram também caracterizadas amostras submetidas a tratamento catódico por tempos entre 180 e 1600s. O pH e a corrente foram mantidos constantes (pH = 4,6 e 130 μ A, respectivamente). Na Figura 4.41 são mostrados os resultados.

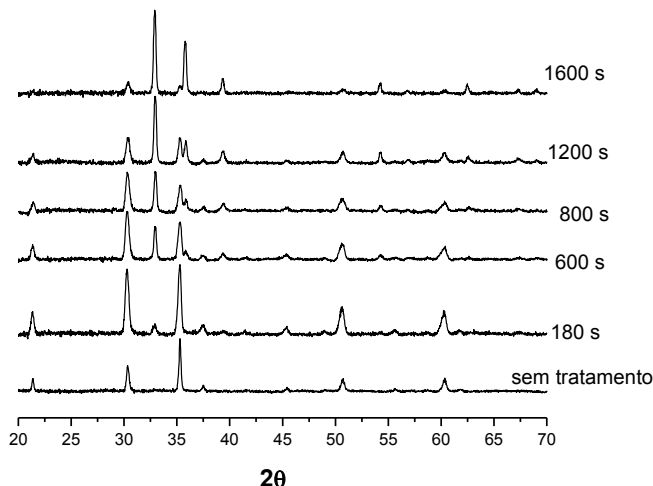


Figura 4.41: Espectros de XRD apresentam a evolução temporal das alterações provocadas pelo tratamento catódico com corrente de 130 μA em pH 4,6.

Quando comparamos o pico que surge em $2\theta = 32.96^\circ$ e o pico referente ao ITO em $2\theta = 35.20^\circ$ em função do tempo de tratamento (Fig.4.41), observamos que a intensidade do primeiro aumenta enquanto a do ITO diminui, indicando que a estrutura cristalina que é formada cresce em detrimento do filme de ITO.

Na Figura 4.42, o espectro obtido para a amostra tratada com corrente de 130 μA por 1600s, é comparado com o padrão de índio (The International Centre for Diffraction Data – ICDD n° 00-005-0642) que foi usado para identificar os picos de difração que aparecem entre 20° e 70° .

Estruturalmente, o ITO é uma solução sólida de óxido de índio (In_2O_3) e estanho e apresenta célula unitária do tipo cúbica de corpo centrado, que é característica do In_2O_3 . A adição de átomos de Sn na rede ocorre de forma a substituir átomos de In, mas ainda mantendo a estrutura cúbica de face centrada (*fcc*).

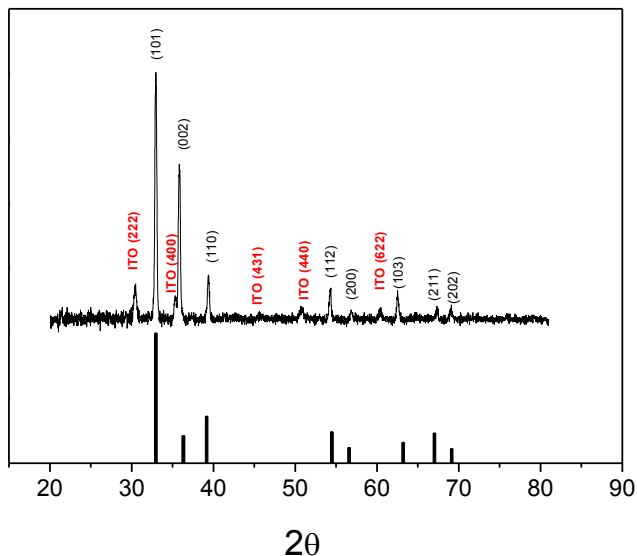


Figura 4.42: Indexação dos planos de difração observados. A estrutura do ITO está indicada em vermelho e do In em preto. O padrão de In utilizado foi ICDD 00-005-0642.

O índio metálico por sua vez, apresenta uma célula unitária tetragonal com $a = b = 3,2517 \text{ \AA}$ e $c = 4,9459 \text{ \AA}$. O pico da reflexão mais intensa deve aparecer em $2\theta = 32,96^\circ$ (de acordo com ICDD 00-005-0642). Estamos observando-o em $2\theta = 32,95^\circ$.

O estanho metálico pode assumir dois tipos de célula unitária:

- 1- Tetragonal com $a = b = 3,8110 \text{ \AA}$ e $c = 3,4830 \text{ \AA}$, se estivéssemos metalizando o estanho tetragonal, observaríamos um pico no XRD em $2\theta = 30,64^\circ$ (100%) referente a reflexão mais intensa de sua estrutura. Poderíamos supor que tal reflexão possa estar superposta/convoluída com o pico característico do ITO em $2\theta = 30,37^\circ$. No entanto, a segunda reflexão mais intensa da fase tetragonal do Sn deveria aparecer em um ângulo $2\theta = 32,019^\circ$ (90%) (de acordo com ICDD 00-004-0673). Não observamos tal reflexão.
- 2- Cúbica com $a = b = c = 6,489 \text{ \AA}$. Neste caso observaríamos o pico da reflexão mais intensa em $2\theta = 23,70^\circ$ (de acordo com ICDD 00-005-0390). Novamente não observamos nenhum pico neste valor de ângulo.

Em resumo, estamos observando o aparecimento de picos de difração consistentes com o padrão de difração para o In. Não observamos difrações características para o Sn.

Embora os picos de difração observados apresentem leves deslocamentos em 2θ quando comparados com as posições do padrão, temos índio metálico, com estrutura tetragonal onde antes havia ITO (*fcc*).

Assim, através da comparação entre o padrão de índio e os difratogramas obtidos, identificamos o surgimento das seguintes famílias de planos de difração: (101), (002), (110), (112), (200), (103), (211) e (202).

A rede cristalina do índio é composta por célula unitária tetragonal de corpo centrado (todos os ângulos são 90° com $a = b \neq c$). A relação entre as famílias de planos e as dimensões da rede tetragonal é dada pela equação 4.1 [38].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2} \right)}} \quad (4.1)$$

Onde h , k e l são os índices de Miller, d é a distância entre os planos em uma mesma família, $a = b$ é o comprimento da aresta da base e c a altura.

Manipulando a equação obtemos:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

Partindo da indexação prévia das famílias de planos presentes do difratograma e do conhecimento das distâncias entre elas (dada pela lei de Bragg), podemos obter os parâmetros a e c .

Considerando agora o espectro de raios-x obtido para a amostra tratada durante 1600s ($\text{pH} = 4.6$ e $130\mu\text{A}$) mostrado na Fig.4.42, calculamos os parâmetros de rede $a = 3,2338 \text{ \AA}$ ($a_{\text{padrão}} = 3,2517 \text{ \AA}$) e $c = 5,0074 \text{ \AA}$ ($c_{\text{padrão}} = 4,9459 \text{ \AA}$). Verificamos uma diminuição no valor do parâmetro a e um aumento em c quando comparados com o padrão, o que pode estar associado à incorporação de íons/átomos da solução na estrutura resultante.

Os valores de a e c foram calculados também para os espectros apresentados na Fig.4.39 onde, cada amostra foi preparada em um eletrólito específico. Caso esteja ocorrendo a incorporação íons no filme

de índio, espera-se que a distorção na rede causada por um átomo de Gd (raio atômico ~ 233 picômetros) seja diferente daquela provocada pelo Al (raio atômico ~ 143 picômetros) por exemplo. Os valores de parâmetro de rede obtidos são mostrados na Fig.4.43. Os valores são constantes, indicando que o mesmo mecanismo está agindo em todas as condições de redução e que independe da corrente aplicada e do valor do pH do eletrólito.

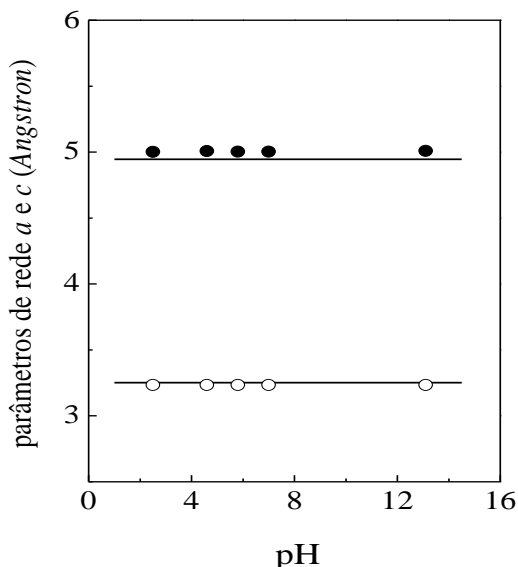


Figura 4.43: Parâmetros de rede (a círculos vazados e c círculos sólidos), calculados a partir dos espectros mostrados na Fig.4.39. As linhas sólidas representam os valores do padrão de In (ICDD 00-005-0642).

O fato de não observarmos mudanças nos parâmetros de rede obtidos para os filmes de In produzidos em diferentes banhos exclui a possibilidade de incorporação dos íons presentes no eletrólito. No entanto o deslocamento sistemático dos valores em relação ao padrão de In adotado pode ser causado pela presença de estanho na rede do In. Heumann et al.[39] apresentam o diagrama de fases para o sistema binário In-Sn. De acordo com o diagrama, observa-se a fase tetragonal do índio até a adição de aproximadamente 10 % em peso de estanho. Acima de 10% observa-se sempre a existência de duas, ou mais, fases.

Figura 4.43: Diagrama de fases para o sistema In-Sn. Retirado da referência [39].

4.4.3.4 - Adição de sacarina

Existem várias classes de aditivos. Dentre eles destacam-se os complexantes, que alteram o potencial de deposição do íon metálico e os surfactantes, que melhoram a rugosidade superficial do depósito. Existem ainda os chamados eletrólitos de suporte, que têm por finalidade melhorar a resistividade do banho, promovendo assim uma melhor distribuição de cargas no volume da solução. Sacarina e citrato de sódio são alguns exemplos de aditivos utilizados na eletrodeposição de metais como Cu, Co e Ni e que tornam os depósitos mais brilhantes,

menos rugosos e com granularidade mais fina [40].



Figura 4.44: Fotografia de três amostras de ITO, submetidas a tratamento catódico no eletrólito com pH 4.6, sendo que: (esquerda) $i = 25 \mu\text{A}$, $t = 9000\text{s}$ sem sacarina, (centro) $130 \mu\text{A}$, $t = 1200\text{s}$ e sem sacarina e (direita) $130 \mu\text{A}$, $t = 1200\text{s}$ na presença de sacarina.

De fato, quando adicionamos sacarina (50 miligramas em 50 ml) ao banho de tratamento (utilizamos aquele com pH 4.6) e comparamos a amostra obtida com uma equivalente preparada em banho livre de sacarina, é possível observar a olho nu a diferença: enquanto no caso onde não foi usada a sacarina observamos algo opaco, na presença da sacarina temos um filme que apresenta intenso brilho, característico de um filme metálico com baixa rugosidade. Na Fig. 4.44 mostramos a fotografia de três amostras de ITO, submetidas a diferentes condições de tratamento.

As voltametrias e curvas galvanostáticas não apresentaram alterações devido a presença da sacarina.

As amostras mostradas na Fig. 4.44 (centro e direita) foram caracterizadas também por difração de raios-X e os espectros são apresentados na Figura 4.45. Podemos observar que a adição de sacarina no banho de tratamento não altera a natureza da transformação cristalina sofrida pelo ITO. Entretanto, a variação das intensidades entre os picos (101) em $2\theta = 32,95^\circ$ e o (110) em $2\theta = 35,30^\circ$ para a amostra tratada na presença de sacarina, sugere o desenvolvimento de textura na direção (110).

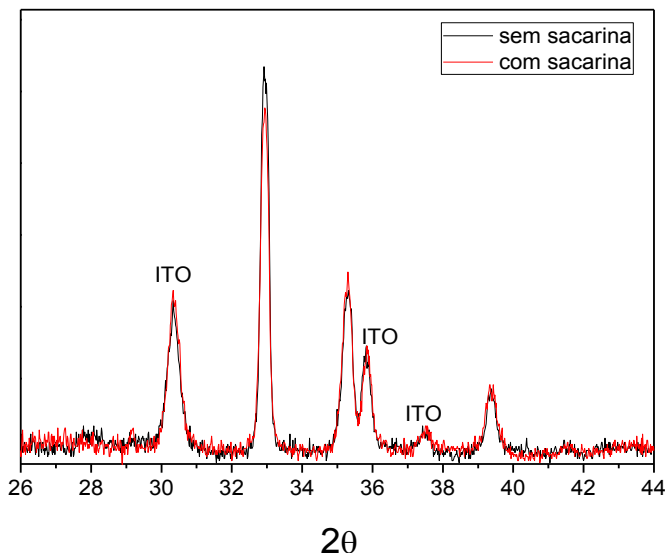


Figura 4.45: Difração de raios-X para amostras tratadas sem sacarina (curva preta) e com sacarina (vermelha). Ambas com $i = 130 \mu\text{A}$ por 1200 segundos.

Portanto, como mostrado nas ultimas seções, o ITO não apresenta a estabilidade necessária para ser utilizado como substrato na eletrodeposição de Gd.

4.5 – REFERÊNCIAS

- [1] A. S. da Rocha. “Magnetotransporte em sistemas nanoestruturados de Co/Cu”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2006).
- [2] E. R. Spada. “Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas”. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [3] E. R. Spada, A.S. da Rocha, E. F. Jasinski, G. M. C. Pereira, L. N. Chavero, A. B. Oliveira, A. Azevedo, M. L. Sartorelli. “Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on Si by nanosphere lithography”. *Journal of Applied Physics* 103. p. 114306 (2008).

- [4] E. R. Spada, G. M. C. Pereira, E. F. Jasinski, A. S. Rocha, O. F. Schilling, M. L. Sartorelli. Anisotropic magnetoresistance in electrodeposited cobalt antidot arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. , v.320, p.e253 - e256, (2008).
- [5] E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés. Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517, 63 (2001).
- [6] Stephan Armanov. "Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys." *Electrochimica Acta* 45, 3323–3335 (2000).
- [7] M. Cerisier, K. Attenborough, J. P. Celis, C. van Haesendonck, "Structure and magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si(100)", *Applied Surface Science* 166, p. 154 (2000).
- [8] T. M. Manhabosco, I. L. Müller. "Influence of saccharin on morphology and properties of cobalt thin films electrodeposited over n-Si(100)." *Surface & Coatings Technology* 202, p. 3585 (2008).
- [9] B. D. Cullity, C. D. Graham. "Introduction to Magnetic Materials." 2° Edition John Wiley (2009).
- [10] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, "Morphology and magnetic properties of Co thin films electrodeposited on Si", *J. Electrochem. Soc.* 149, C274 (2002).
- [11] H.-G. Min, S.-H. Kim, M. Li, J.B. Wedding, G.-C.Wang. "Thickness-dependent coercivity of ultrathin Co films on a rough substrate: Cu-buffered Si(111)." *Surface Science* 400, 19 (1998).
- [12] J Camarero, J J de Miguel, R Miranda, A Hernando. "Thickness-dependent coercivity of ultrathin Co films grown on Cu(111)." *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 7713 (2000).
- [13] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida. "Construction of Stacked Opaline Films and Electrochemical Deposition of Ordered Macroporous Nickel". *Langmuir* 18, 3886, (2002).
- [14] Y. Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, P. C. Searson. "Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures". *J. Electrochem. Soc.* 154, D65 (2007).
- [15] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, N. Singh. "Magnetic antidot nanostructures: effect of lattice geometry". *Nanotechnology* 17, 1629 (2006).
- [16] E. R. Spada, L. S. de Oliveira, A. S. Rocha, A. A. Pasa, G. Zangari, M. L. Sartorelli. Thin films of $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ electroplated on silicon (100).

Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v.272-276, E891 - E892, (2004).

[17] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss. "Influence of the demagnetizing field on the determination of the magnetocaloric effect from magnetization curves." J. Appl. Phys. 105, 07A919 (2009).

[18] C. R. H. Bahl, K. K. Nielsen. "The effect of demagnetization on the magnetocaloric properties of gadolinium." J. Appl. Phys. 105, 013916 (2009).

[19] D. V. Christensen, R. Bjørk, K. K. Nielsen, C. R. H. Bahl, A. Smith, S. Clausen. "Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography." J. Appl. Phys. 108, 063913 (2010).

[20] B. Schwarz, N. Mattern, J. D. Moore, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, J. Eckert. "Influence of sample geometry on determination of magnetocaloric effect for $\text{Gd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ glassy ribbons using direct and indirect methods." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323, 1782 (2011).

[21] D. V. Christensen, K. K. Nielsen, C. R. H. Bahl, A. Smith. "Demagnetizing effects in stacked rectangular prisms." J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 215004 (2011)

[22] K. K. Nielsen, J. Tusek, K. Engelbrecht, S. Schopfer, A. Kitanovski, C. R.H. Bahl, A. Smith, N. Pryds, A. Poredos. "Review on numerical modeling of active magnetic regenerators for room temperature applications." International Journal of Refrigeration 34, 603 (2011).

[23] C.R.H. Bahl, K. Engelbrecht, R. Bjørk, D. Eriksen, A. Smith, K.K. Nielsen, N. Pryds. "Design concepts for a continuously rotating active magnetic regenerator." International Journal of Refrigeration – accepted (DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2011.07.013).

[24] Y. Zhang, L. Sun, Y. Fu, Z. C. Huang, X. J. Bai, Y. Zhai, J. Du, H. R. Zhai. "The Shape Anisotropy in the Magnetic Field-Assisted Self-Assembly Chain-like Structure of Magnetite." J. Phys. Chem. C 113, pp 8152–8157 (2009).

[25] H. O. Finklea (Ed). Semiconductor Electrodes, Elsevier (Amsterdam, 1988).

[26] <http://www.delta-technologies.com/products.asp?C=1>, site da Delta Technologies, consultado dia 07 de abril de 2011.

[27] Arnaud Victor dos Santos. "p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em

Diferentes Atmosferas”. Tese de Doutorado Instituto de Química – USP, SP (1998).

[28] L. M. A. Monzon, Z. Diao and J. M. D. Coey. “*Electrodeposition of Gadolinium in dimethylsulfoxide, and ethyldimethylbutylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*” Resumo submetido ao 216th ECS Meeting –realizado em outubro de 2009 - Vienna, Áustria.

[29] M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu , J. Joseph., K.L.N. Phani, V. Yegnaraman. “Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization.” *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 403–407.

[30] Sheng-Nan Sun, B. Marí, Hong-Lin Wu, M. Mollar, Hai-Ning Cui. Morphology and photoluminescence study of electrodeposited ZnO films. *Applied Surface Science* 257 (2010) 985–989.

[31] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* 151 (2002) 19-27

[32] A. Kraft, H. Hennig et al, "Changes in electrochemical and photoelectrochemical properties of tin-doped indium oxide layers after strong anodic polarization," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 365 (1994), 191-196.

[33] C.A. Huang, K.C. Li, G.C. Tu, W.S. Wang. “The electrochemical behavior of tin-doped indium oxide during reduction in 0.3 M hydrochloric acid”. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3599-3605.

[34] C. S. Campos, E. R. Spada, F. R. de Paula, F.T. Reis, R. M. Faria, M. L. Sartorelli. “Raman and XRD study on brookite-anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania” – aceito no *Journal of Raman Spectroscopy* (2011).

[35] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (eds), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC, Marcel Dekker, New York, 1985.

[36] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic. “A study of the kinetics and mechanisms of electrocrystallization of indium oxide on an in situ prepared metallic indium electrode.” *Thin Solid Films* 458 (2004) 52–62.

[37] C. S. Campos. “Metodologia para a medida de espessura de filmes finos: construção de curvas de calibração para a razão-K, determinada com a técnica microsonda eletrônica e simulações Monte Carlo, contra espessuras medidas com RBS.” *Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFRGS* (1999).

- [38] B. D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction." 2^a edição, Addison-EWesley Publishing Company. (1978).
- [39] T. Heumann, o. Alpaut. "Das Zustandsdiagramm Indium-Zinn." Journal of the Less-Common Metals 6 (1964).
- [40] M. Troyon, L. Wang. "Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers", Appl. Surf. Sci. 103, (1996) 517.

5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho estão reunidos os primeiros esforços no sentido de gerar microestruturas porosas de material magnetocalórico. Para que as microestruturas tenham aplicabilidade prática, as alterações provocadas pela nano/microestruturação devem atuar no sentido de maximizar o funcionamento do dispositivo, pois algumas dessas características, como por exemplo, a anisotropia de forma e a magnitude do fator desmagnetizante dependem fortemente da geometria. Nesse sentido, utilizamos o conhecimento já adquirido na produção de redes porosas magnéticas de cobalto e NiFe para inferir algumas considerações a respeito destas grandezas nas nano/microestruturas.

Com os conhecimentos adquiridos durante esta investigação, podemos afirmar que:

- 1) Redes porosas apresentam uma boa perspectiva de viabilidade de aplicação em regeneradores magnéticos ativos.
- 2) Em termos de geometria deve-se privilegiar redes de periodicidade maior que 500 nm, a fim de reduzir perdas histeréticas e minimizar campos desmagnetizantes.
- 3) Investigações futuras devem concentrar-se em redes porosas de maior espessura (com duas ou mais camadas de esferas), a fim de encontrar a relação de espessura ideal onde histereses e campos desmagnetizantes sejam ainda menores.
- 4) Os fatores desmagnetizantes não dependem criticamente do material da rede. Portanto, os estudos podem ser conduzidos em redes de cobalto, a fim de minimizar os problemas técnicos encontrados na confecção dos materiais efetivamente magnetocalóricos.
- 5) Por analogia, consideramos que a geometria de esferas não compacta, deveria ser devidamente investigada, visto que, na mesma as perdas provocadas por queda de pressão do fluido refrigerante devem ser menores do que na geometria que ora estudamos, ao passo que os fatores desmagnetizantes devem ser de mesma ordem ou mesmo menores.
- 6) A análise aqui realizada pode ser aplicada em geometrias macroscópicas, visto que o problema do fator desmagnetizante depende da forma geométrica e não das dimensões do sistema.

Em relação à eletrodeposição de filmes de gadolínio, realizamos com sucesso a síntese e caracterização do sal p-toluenosulfonato de Gd, onde determinamos as condições necessárias de síntese e desidratação. Determinamos o solvente que melhor se adequa às nossas necessidades. Concluindo, temos um eletrólito promissor para futuras incursões no assunto.

Como uma linha de pesquisa derivada, estudamos a estabilidade de eletrodos transparentes revestidos com filmes finos de ITO. Observamos que durante o tratamento catódico, usando eletrólitos ácidos ou básicos, ocorrem processos de redução que alteram de forma irreversível a estrutura cristalina do filme de ITO, independente do pH do eletrólito. A difração de raios-X mostrou o surgimento de picos de difração identificando a estrutura do índio metálico.

Por fim, dentro do contexto das conclusões obtidas, podemos mencionar as seguintes perspectivas futuras:

1. Determinar o fator desmagnetizante para amostras fabricadas com outros valores de diâmetro de poros.
2. Usando outras geometrias a partir da litografia de nanoesferas, estudar o comportamento destas em termos da energia de anisotropia e fator desmagnetizante.
3. Com a aquisição da caixa seca anaeróbica, pode-se retomar os trabalhos relativos à eletrodeposição de Gd.